

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Avaliação de propriedades magnéticas em sistemas de
nanopartículas superparamagnéticas: aplicado na MgFe_2O_4
crescida em matriz monocristalina de $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$

Benjamim Zucolotto

São Cristóvão, dezembro/2015

Benjamim Zucolotto

Avaliação de propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas: aplicado na MgFe_2O_4 crescida em matriz monocristalina de $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Walter Sydney Dutra Folly

São Cristóvão-SE

Dezembro, 2015

Agradecimentos

Ao longo de todos os anos de dedicação que resultaram nesta tese, diversas pessoas e instituições me auxiliaram e agora que alcanço meu objetivo não posso deixar de agradecer-lhes e reconhecê-las.

Como não poderia ser diferente, primeiramente agradeço a meus pais por sempre colocarem a educação acima de tudo. Me recordo do olhar do meu pai semianalfabeto dizendo que para um filho “ir bem” um pai faz de tudo, e hoje eu também sendo pai consigo compreendê-lo melhor.

Agradeço a meu orientador, Walter Sydney Dutra Folly, por dar, a um desconhecido, a oportunidade de realizar este trabalho, compartilhando de seus conhecimentos e confiando nas propostas apresentados.

A Universidade Federal de Sergipe e ao Núcleo de Pós-Graduação em Física por conceder a oportunidade em realizar este trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, em especial a André Avelino Pasa e colaboradores, por participarem como colaboradores em parte do desenvolvimento deste trabalho.

Aos todos os professores que compartilharam seus conhecimentos.

Aos colegas da sala 5 e agregados pelo companheirismo durante este período.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos que direta e indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho.

Resumo

Sistemas de nanopartículas magnéticas têm recebido muita atenção nas últimas décadas em virtude da evolução tecnológica possibilitar aos pesquisadores a observação e a compreensão de fenômenos físicos em escalas cada vez mais reduzidas. Dentre os diversos tipos de materiais nanoestruturados, as nanopartículas de magnetoferrita (MgFe_2O_4) precipitadas em solução sólida monocristalina de magnetowüstita ($[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$) vêm despertando o interesse de diversos autores em função de sua interessante propriedade de orientação das partículas em relação aos eixos cristalinos da matriz. Nesta tese, determinamos algumas propriedades magnéticas do sistema magnético apresentado, analisando a dependência com a temperatura de seu campo coercivo e seu comportamento magnético. Introduzimos um esquema de modelamento fenomenológico para avaliar estas propriedades, no qual os parâmetros de entrada são estimados a partir de dados experimentais. As etapas de produção e caracterização do sistema experimental mostraram-se eficientes, assim como a técnica computacional proposta se mostrou eficaz nas estimativas dos parâmetros de entrada considerados.

Abstract

A lot of attention has been given to magnetic nanoparticles due to this wide range of technological applications. Among several kinds of nanostructured materials, the magnesioferrite (MgFe_2O_4) nanoparticles grown in single-crystalline matrix of magnesiowüstite ($[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$) have attracted the interest of researchers due to their remarkable features of particle iso-orientation. In this thesis, we studied some of the magnetic properties of such material by analyzing the temperature dependence of its coercive field and magnetization curves. For this, we proposed a computational method in which some of the magnetic parameters of interest can be determined from the experimental data. In view of the obtained results, the whole experimental procedure, as well as the proposed computational method, were considered efficient.

Sumário

Lista de ilustrações	ii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos e organização da tese	4
2 Fundamentação teórica	6
2.1 Paramagnetismo	6
2.2 Ferromagnetismo	8
2.3 Superparamagnetismo	10
2.3.1 Anisotropia magnética e temperatura de bloqueio	12
2.3.2 Coercividade magnética	15
3 Modelagem fenomenológica de nanopartículas superparamagnéticas .	20
3.1 Método <i>Sampling</i> Adaptado	20
3.2 Íons magnéticos não interagentes e/ou nanopartículas superparamagnéticas	23
3.3 Nanopartículas superparamagnética no estado desbloqueado via curvas $M(H)$	25
3.4 Campo coercivo dependente da temperatura de nanopartículas superpara-	
magnéticas	28
4 Amostras e métodos experimentais	33
4.1 Preparação das amostras	36
4.2 Métodos experimentais	37
5 Resultados experimentais, de modelagem e discussão	39
6 Conclusões e perspectivas	56
Referências	58

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de uma partícula com monodomínio magnético e simetria uniaxial. a) Sem campo magnético externo aplicado. b) Com campo magnético externo aplicado. c) Representação da dependência angular da barreira de energia de anisotropia sem a aplicação do campo magnético externo aplicado (curva cinza), e com a aplicação do campo magnético externo inferior ao campo coercivo (curva em preto). Adaptada da Ref. [64].	14
Figura 2 – Ilustração da magnetização total resultante (linha cheia) dada pela soma da contribuição de partículas bloqueadas (linha tracejada) e desbloqueadas (linha pontilhada). Sendo explícita a coercividade média inferior a coercividade das partículas bloqueadas). Fonte: [16].	19
Figura 3 – Estrutura cristalina do MgO com defeito cristalino Fe^{+3} - lacuna - Fe^{+3} ocupando sítios octaédricos. Fonte: [85].	34
Figura 4 – Representação de dois fragmentos de célula unitária de ferrita apresentando duas possibilidades de arranjo dos cátions nos sítio octaédricos e tetraédricos. Adaptada da Ref. [85].	35
Figura 5 – Descrição do processo de preparação da amostras de MgFe_2O_4 em matriz de $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$	37
Figura 6 – Difractogramas de raios X das amostras tratadas termicamente durante 6 horas em quatro diferentes temperaturas com os respectivos ajustes utilizando o método Rietveld.	40
Figura 7 – Difractogramas de raios X das amostras tratadas termicamente durante 10 horas em quatro diferentes temperaturas com seus respectivos ajustes utilizando o método Rietveld.	41

Figura 8 – Difratoograma de raios X, os círculos representam dados experimentais e a linha sólida os ajustes obtidos via método Rietveld. Amostras (I) e (II) foram tratadas a 700 e 800 °C, respectivamente, por 6 horas. Fonte: [52].	42
Figura 9 – Imagens de TEM com padrões SAED correspondentes. (a) amostra tratada a 700 °C com padrão SAED apresentando o MgO indexado (círculo azul na versão eletrônica e cinza na versão impressa) e MgFe_2O_4 (círculo branco). (b) amostra tratada a 800 °C.	43
Figura 10 – Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos em diferentes temperaturas para amostras tratadas a 500 e 600 °C durante 6 horas e suas respectivas curvas simuladas.	44
Figura 11 – Medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado constante de 100 Oe para as amostras tratadas a 600 °C durante 6 e 10 horas.	46
Figura 12 – Medidas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas para amostras tratadas a 700 °C durante 6 horas	47
Figura 13 – Diâmetro médio das nanopartículas de MgFe_2O_4 e o produto $M_R.H_C(2K)$ em função da temperatura de tratamento térmico.	48
Figura 14 – Propriedades magnéticas da amostra tratada a 700 °C durante 6 horas. (I) Curvas FC e ZFC sob campo magnético constante de 100 Oe medidas no intervalo de temperatura de 2 a 12 K . (II) Distribuição experimental e calculada de $f(T_B)$. (III) Campo coercivo, experimental e calculado, em função da temperatura.	49
Figura 15 – Propriedades magnéticas da amostrara tratada a 700 °C durante 10 horas. (I) Curvas FC e ZFC sob campo magnético constante de 100 Oe com variação de temperatura de 2 - 12 K . (II) Distribuição experimental e calculada de $f(T_B)$. (III) Dependência da temperatura no campo coercivo, experimental e calculado.	50

Figura 16	–Propriedades magnéticas e respectivos modelamentos fenomenológicos. (a) e (d) apresentam as curvas ZFC e FC, respectivamente, (b) e (e) apresentam a distribuição $f(T_B)$, e (c) e (f) apresentam o campo co- ercivo em função da temperatura. A coluna da esquerda se referem a amostra tratada termicamente a 700 °C e a da direita se refere a amostra tratada a 800 °C. Fonte: [52]	51
Figura 17	–Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos a 11 K (amostra tratada a 700 °C) e a 24 K (amostra tratada a 800 °C) mostrados em conjunto com as respectivas curvas simuladas conside- rando partículas magnéticas monodomínio. Fonte: [52].	53
Figura 18	–Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos a 24 K da amostra tratada a 800 °C durante 6 horas mostrados em conjunto com a respectiva curva simulada considerando a coexistência de partículas mono e multidomínios. Fonte: [52].	54

Capítulo 1

Introdução

Em virtude da evolução tecnológica, os sistemas de nanopartículas magnéticas (1 - 100 nm [1]) tem recebido muita atenção dos pesquisadores nas últimas décadas, visto que tal evolução possibilita a observação e a compreensão de fenômenos físicos em escalas cada vez mais reduzidas [2,3]. Estudos recentes apontam várias aplicações destes sistemas na biomedicina [4,5], em imagem de tomografia [6], no armazenamento de dados [7,8], no tratamento de águas [9], na spintrônica [10], entre outras.

Alguns estudos que tratam destes sistemas foram, originalmente, desenvolvidos por Néel [11], Stoner e Wohlfarth [12], e por Bean e Livingston [13–15]. Desde então, têm ocorrido muitas abordagens com base nestes estudos pioneiros [16–23]. Em particular, o modelo de Néel [11] descreve basicamente uma relação que permite determinar o tempo de relaxação magnética de sistemas de nanopartículas não interagentes com simetria uniaxial, definida por $\tau_N = \tau_0 \exp(E_B/k_B T)$, onde τ_0 é a constante de tempo característica da ordem de 10^{-10} - 10^{-12} s [24,25], E_B é a energia de anisotropia, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura [11,26]. Experimentalmente, com base nessa relação, o tempo de relaxação magnética pode ser determinado pela constante de anisotropia, K_{an} , e o volume da partícula, V .

Em 1959, Bean e Livingston [15] descreveram um estudo de nanopartículas magnéticas não interagentes com comportamento de monodomínios magnéticos abaixo de um tamanho crítico. Mostraram que esses sistemas apresentam baixa barreira de energia de anisotropia e flutuações térmicas que podem alterar o vetor magnetização dos monodomínios magnéticos em diferentes estados metaestáveis de orientação. Diante disso, apresentaram a existência de uma temperatura que marca a transição da lenta relaxação dos momen-

tos magnéticos (regime bloqueado) para a rápida relaxação (regime desbloqueado), em um dado tempo de observação. Em outras palavras, abaixo de certa temperatura, chamada temperatura de bloqueio, a barreira de energia de anisotropia pode reter os vetores magnetização dos monodomínios magnéticos em um estado metaestável de orientação; e, acima desta temperatura, a energia térmica supera esta energia de anisotropia magnética acarretando o desbloqueio do vetor magnetização. Este comportamento é típico em sistemas nanoestruturados superparamagnéticos.

Em 1948, Stoner e Wohlfarth [12] já haviam estudado o comportamento do campo coercivo nestes sistemas. Entretanto, basearam-se apenas na energia de anisotropia magnética e nos eixos fácil magnetização. O estudo representava a coercividade magnética para sistemas de nanopartículas sempre no regime bloqueado. No entanto, Bean e Livingston [14] complementaram o estudo de Stoner e Wohlfarth considerando o efeito da temperatura na orientação dos momentos magnéticos em sistemas superparamagnéticos submetidos a um campo magnético externo. Com isso, Bean e Livingston [14] propuseram um modelo que descreve o campo coercivo válido apenas para temperaturas inferiores a T_B . Desde então, esse modelo vem sendo muito utilizado devido à praticidade de reprodução e eficiência em sua abordagem [27–29], sendo que, apesar de suas limitações, se tornou um passo muito importante no estudo do comportamento magnético de sistemas superparamagnéticos.

Estes modelos apresentados consideram um tamanho de partícula médio e, apesar dos autores reconhecerem a existência de uma distribuição de tamanhos em sistemas reais, desconsideravam. A existência de distribuição de tamanho de partículas em sistemas reais é evidente, com formas particulares, mas existente. Sabe-se que a existência de uma distribuição de tamanho de partículas acarreta diretamente a existência de uma distribuição de temperatura de bloqueio, pois cada tamanho possui energia de anisotropia diferente, o que torna a mudança de regime bloqueado e desbloqueado dependente desta distribuição. Quanto maior for o tamanho médio das partículas de um dado sistema maior será a tendência do mesmo permanecer no regime bloqueado, necessitando maior energia para mudança de regime [16, 30–32].

Muitos estudos vêm sendo realizados a fim de compreender e considerar a influência da distribuição de tamanho de partículas no comportamento do campo coercivo e na magnetização de sistemas magnéticos nanoestruturados [16, 26, 28, 33]. Alguns trabalhos dirigem-se especificamente para estudos de sistemas superparamagnéticos [19, 20, 26, 34–40]. Entre-

tanto, a distribuição de tamanhos de partícula obtida, por exemplo, a partir de imagens de microscopia eletrônica, nem sempre corresponde diretamente aos tamanhos magnéticos das partículas [41], fato que auxiliaria na análise do comportamento magnético. Contudo, as distribuições de tamanho obtidas por técnicas de caracterização estrutural podem servir como indicadores de grandeza.

Em 2004, Nunes *et al.* [16] propuseram um modelo para determinar o campo coercivo de sistemas de nanopartículas magnéticas dependente da temperatura. No modelo, consideraram a contribuição e coexistência de partículas bloqueadas e desbloqueadas, introduzindo uma temperatura de bloqueio dependente da temperatura. Com isto, tal modelo mostrou-se eficaz na representação do comportamento da coercividade em função da temperatura em um amplo intervalo de valores; não apenas abaixo da temperatura de bloqueio média, como modelos anteriores propunham, mas também acima desta. Este modelo vem sendo utilizado tanto como referência quanto para caracterização de diversos sistemas magnéticos nanoestruturados [28, 42–45].

A aplicação do modelo de Nunes *et al.* [16] requer exaustivas operações matemáticas que dependem de vários parâmetros, tais como: A magnetização de saturação, a constante de anisotropia e a constante de Curie, quando pertinente. Estes parâmetros devem ser previamente conhecidos para que as estimativas calculadas possam ser comparadas com os dados experimentais. Muitos trabalhos que utilizaram este modelo, inclusive o da análise realizada por seus próprios autores, apresentam estes parâmetros como sendo os “melhores parâmetros” para comparação. Algumas vezes estes parâmetros são baseados na literatura e outras são simplesmente propostos, sem apresentar uma metodologia pertinente para sua escolha [16, 28].

Outro modelo bem conhecido para caracterização magnética utiliza a clássica função de Langevin, a qual vem sendo atualmente ponderada por uma distribuição de tamanho de partículas [30, 33, 46–48]. No entanto, quando a magnetização em função do campo aplicado apresenta mais de um ponto de inflexão, uma única função de Langevin não é suficiente para descrever o comportamento magnético do sistema estudado. Além disso, quando o sistema superparamagnético apresenta multidomínios os valores calculados da magnetização em função do campo magnético aplicado tendem a uma saturação mais abrupta, fazendo com que os valores calculados se desviem dos experimentais.

Muitos modelos exploram o comportamento magnético estimando apenas um único valor para cada parâmetro, salientando que estes permitem o ajuste ideal entre dados

experimentais e calculados [16, 28, 33, 47, 49, 50]. No entanto, estes parâmetros podem não ter significado físico, mesmo que correspondam a um bom ajuste. Nestes casos, embora seja aceitável utilizar parâmetros obtidos a partir da literatura, o sistema experimental estudado pode não corresponder aos mesmos por diversas razões como, por exemplo: Método de síntese, temperatura e tempo de tratamento dentre outras. Este problema pode ser, a princípio, superado por meio de um esquema de busca em rede (*sampling*¹), que pode ser devidamente adaptado para cada propósito. Neste esquema, a busca por parâmetros ótimos é realizada dentro de intervalos de valores previamente estabelecidos, preferencialmente com alguma justificativa pertinente. Após a escolha do intervalo para cada parâmetro, o procedimento é iterado progressivamente até que a resolução desejada seja alcançada.

1.1 Objetivos e organização da tese

Na presente tese, investigamos uma metodologia de avaliação de parâmetros magnéticos através de modelagem fenomenológica baseada na resolução de problema inverso e problema direto. Também exploramos o uso de diferentes tipos de distribuição, importantes em análises de magnetização; a distribuição de temperatura de bloqueio; a distribuição de tamanho de partícula; e a distribuição de tamanho magnético. Com isso, propomos uma metodologia para discernir a contribuição de íons magnéticos não-interagentes das nanopartículas superparamagnéticas obtidas no processo de precipitação da fase superparamagnética. Sugerimos uma metodologia para modelar fenomenologicamente o comportamento superparamagnético de sistema de nanopartículas magnéticas no que diz respeito a suas curvas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$) e coercividade magnética em função da temperatura. Para isso, levamos em consideração que as partículas de tais sistemas normalmente apresentam-se distribuídas entre o regimes bloqueado e desbloqueado.

O alvo de aplicação da metodologia apresentada foi a caracterização magnética da magnetoferrita ($MgFe_2O_4$) nanométrica crescida em matriz monocristalina de magnesiowüstita ($[Mg;Fe]O$) em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. Entretanto, poderá servir como auxílio para que outros pesquisadores possam caracterizar

¹Deste momento em diante, esta tese apresentará o termo *sampling* sempre que for referido o esquema de busca em rede devido a aceitação pela comunidade acadêmica internacional [51].

diferentes sistemas magnéticos que se adequem à proposta. Para tanto, utilizamos dados experimentais de $M(T)$ e $M(H)$, além de dados de difração de raios X e microscopia eletrônica que auxiliaram na caracterização cristalográfica e estrutural do sistema magnético estudado e possibilitaram a estimativa dos intervalos de parâmetros considerados na caracterização magnética do mesmo.

Esta tese possibilitou a publicação de dois artigos, um relacionado diretamente com toda metodologia e caracterização do sistema experimental aqui apresentado [52], e outro realizado como colaboração na análise de resultados magnéticos de curvas $M(T)$ com uma metodologia discutida nesta tese [53].

Quanto à organização, a presente tese primeiramente abordará uma fundamentação teórica; em seguida, a proposta de solução numérica; a parte experimental do sistema superparamagnético; a caracterização do sistema com uso das técnicas e metodologia até então apresentadas e por último, as considerações finais.

No Capítulo 2, fundamentação teórica, vamos introduzir os modelos do comportamento paramagnético, ferromagnético e superparamagnético. No Capítulo 3, modelagem fenomenológica de nanopartículas superparamagnéticas, apresentaremos a proposta de metodologia de caracterização magnética e solução numérica. No Capítulo 4, amostras e métodos experimentais, vamos apontar os métodos e técnicas, de preparação das amostras, de difração de raios-X, de microscopia, e de magnetização. No Capítulo 5, na caracterização, apresentamos os resultados das técnicas de experimentação e da proposta de solução numérica aplicada no sistema proposto. No Capítulo 6, nas considerações finais, daremos uma breve discussão e conclusão do projeto proposto.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

No presente capítulo apresentamos os fundamentos do magnetismo de interesse neste trabalho uma vez que, para compreender o comportamento superparamagnético (Seção 2.3), é interessante o entendimento de outros dois comportamentos que aparecem parcialmente nos materiais superparamagnéticos; o paramagnetismo, apresentado na Seção 2.1 e o ferromagnetismo, apresentado na Seção 2.2.

2.1 Paramagnetismo

Uma vasta gama de íons magnéticos apresenta um comportamento de interação entre íons vizinhos extremamente fraco, considerando-se inexistente o acoplamento de seus momentos magnéticos, deixando os mesmo com orientações aleatórias. Estes materiais configuram-se em um estado paramagnético. Eles apresentam uma grande sensibilidade magnética a aplicação de um campo magnético externo, que tende a alinhar os momentos magnéticos tornando suas magnetizações diferentes de zero. Entretanto, quanto maior a temperatura à qual o material encontra-se exposto, maior a agitação térmica que tende a desalinhar seus momentos magnéticos; é uma espécie de competição entre energia magnética, oriunda do campo magnético externo, e a energia térmica [54, 55].

Um sistema paramagnético pode ser representado por um *ensamble* canônico. Supondo que o campo magnético externo seja aplicado na direção do eixo Z , a energia de interação dos dipolos magnéticos de cada íon com o campo assume $2J + 1$ valores quantizados, com o número quântico magnético m_z variando de $-j \leq m_z \leq j$, sendo J o momento angular orbital. Assim, a função de partição de cada íon independente é dada por $Z_i =$

$\sum_{m_z=j}^j \exp(-\varepsilon_j/k_B T)$, na qual a energia do estado quântico de um orbital pode ser escrita como $\varepsilon_j = -m_j g \mu_B H$ quando submetido a um campo magnético. Nesta situação, o momento magnético médio é $\mu = k_B T (\partial \ln Z_i / \partial H)$. Observa-se que a função de partição trata da soma dos termos de uma progressão geométrica. Com isso, podemos determinar a magnetização total de um sistema paramagnético multiplicando o momento magnético médio pelo número de íons por unidade de volume. Desta forma temos

$$M_{PM} \cong N g J \mu_B B_J(X), \quad (2.1)$$

onde, g é a constante denominada fator giromagnético de Landé e $B_J(X)$ é conhecida como a função de Brillouin, a qual é dada por

$$B_J(X) = \left(\frac{2J+1}{2} \right) \coth \left(\frac{(2J+1)X}{2} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{X}{2} \right), \quad (2.2)$$

onde, $X = g J \mu_B H / k_B T$ é a razão entre a energia de interação do momento magnético com o campo, e a energia térmica.

Observa-se que a grandeza X é adimensional, caso considerarmos $X \gg 1$ obtemos $B_J(X) = 1$. Essa situação é existente quando o sistema magnético está exposto a um campo magnético à baixa temperatura e/ou alto campo. Nestas condições a magnetização do sistema tende a um valor de saturação. Consequentemente, temos

$$M_{PM} = M_S B_J(X), \quad (2.3)$$

onde a magnetização de saturação é dada por $M_S = N g J \mu_B$.

Normalmente, considera-se as condições em que são realizadas medições em paramagnetos como sendo "normais" e "moderadas", quando a temperatura de medição é próxima da ambiente e o máximo valor do campo aplicado encontra-se na faixa entre 5000 e 10000 Oe, respectivamente. Ou seja, as medições são realizadas em regiões das curvas de magnetização que possuem comportamento aproximadamente linear [56]. Neste caso, podemos considerar um X muito pequeno e expandir $\coth(X)$, da função de Brillouin, em série de Taylor até segunda ordem e teremos sua substituição por $(1/X + X/3)$, logo, teremos $B_J(X) = (J+1)X/3J$. Portanto, a magnetização paramagnética nestas condições é dada por

$$M_{PM} \approx \frac{N g^2 \mu_B J(J+1) H}{3 k_B T}. \quad (2.4)$$

Outra forma de caracterização magnética pode ser realizada por meio de análise da sensibilidade da magnetização de um sistema a um campo magnético aplicado, chamada

susceptibilidade magnética, $\chi = \partial M / \partial H$. Nesse contexto, considerando a Eq. (2.4) podemos representar a susceptibilidade magnética como sendo

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B J(J+1)}{3k_B T}. \quad (2.5)$$

Observando a Eq. (2.5), verifica-se que apenas a temperatura é variável, sendo constante a quantidade $C = Ng^2\mu_B J(J+1)/(3k_B)$, conhecida como constante de Curie. Sendo assim, a susceptibilidade recíproca dos paramagnetos varia linearmente com a temperatura, Lei de Curie, dada por $\chi = C/T$.

Estas relações aqui expressas são válidas para sistemas em regime paramagnético típico, não obstante, mediante algumas modificações, são também válidas para sistemas ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos acima de certa temperatura crítica. Isso ocorre quando a agitação térmica é alta o suficiente para vencer o acoplamento existente entre os momentos magnéticos, em outras palavras, quando os momentos magnéticos do sistema passam a ter orientação aleatória entre si devido à alta energia térmica.

2.2 Ferromagnetismo

Nesta seção, inicialmente vamos apresentar um comportamento experimental típico em sistemas ferromagnéticos, a conhecida curva de histerese magnética. Os momentos magnéticos de um sistema ferromagnético tendem a se acoplar entre si formando regiões no interior do material dentro das quais todos se encontram alinhados em uma mesma direção e sentido. Tais regiões são chamadas de domínios magnéticos. Quando um campo magnético externo é aplicado sobre o material, as superfícies fronteiriças entre tais domínios, denominadas paredes de domínio, começam a ser mover à medida em que o campo aplicado aumenta, de forma a maximizar o volume dos domínios cujos momentos de dipolo já se encontravam relativamente bem alinhados com o campo aplicado e a diminuir o volume daqueles cujos momentos de dipolo não se encontravam favoravelmente alinhados na direção do mesmo. A magnetização do sistema irá aumentar até que os momentos magnéticos presentes em todos os domínios se encontrem com o melhor alinhamento possível em relação ao campo aplicado. Este valor de magnetização é chamado de magnetização de saturação (M_S). No entanto, partindo da situação anterior e decrescendo este campo até zerá-lo, a trajetória descrita pela curva de desmagnetização não é a mesma que a descrita quando o campo aplicado foi aumentado (curva de magnetização). Isso ocorre

porque os movimentos das paredes de domínio são frequentemente detidos por defeitos na estrutura cristalina do material, dando origem ao que chamamos de histerese magnética. Isso significa que o material possui uma memória magnética, também conhecida como magnetização remanente (M_R). Para zerar esta remanência magnética é necessário que se aplique um campo magnético de certa intensidade no sentido contrário ao inicial, conhecido como coercivo ou coercitivo (H_C). Caso o campo aplicado extrapole o valor do campo coercivo, a magnetização aumentará progressivamente no sentido oposto até atingir a saturação. Para zerar novamente a magnetização basta fazer o processo inverso, com isso, alternando o campo magnético de altos valores de um sentido para outro, ver-se-á uma curva de histerese sendo delineada pela trajetória da magnetização da amostra em função do campo magnético aplicado.

Nos materiais ferromagnéticos, a Lei de Curie perde sua validade, pois seus momentos de dipolo magnéticos apresentam interação de troca positiva entre vizinhos favorecendo o alinhamento em direções e sentidos iguais. Entretanto, assim como em sistemas paramagnéticos, o comportamento ferromagnético é dependente da temperatura, uma vez que a agitação térmica é capaz de suplantear o acoplamento magnético. Portanto, considerando o mencionado na Sec. (2.1), o comportamento ferromagnético só é observado em temperaturas abaixo de certa temperatura crítica T_C .

Weiss [57] propôs uma teoria com pressupostos clássicos. De forma sucinta, foi o primeiro a propor que nos sistemas ferromagnéticos os momentos magnéticos estão completamente alinhados dentro de certas regiões que ficaram conhecidas como domínios de Weiss. Em sua teoria, considerou a presença de um campo magnético interno extremamente forte nestes domínios, cuja origem está na interação entre os spins atômicos, o qual denominou campo molecular H_m , o qual pode ser descrito de forma simples como sendo $H_m = N_w M$, sendo N_w conhecida como constante molecular de Weiss. Weiss substituiu o campo H aplicado externamente no caso paramagnético por um campo efetivo H_{ef} dado pela soma do campo aplicado em certa direção H_{ext} com o campo molecular interno H_m . Com isso, considerando a Eq. (2.3) e substituindo o argumento X da função de Brillouin por Y , definido por $Y = gJ\mu_B(H_{ext} + N_w M)/k_B T$, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{M}{M_S} = \frac{g\mu_B(J+1)}{3k_B} \frac{H_{ext} + N_w M}{T}. \quad (2.6)$$

Utilizando a mesma analogia considerada na obtenção da Eq. (2.4), porém, considerando o efeito do campo molecular, podemos descrever da Eq. 2.6 a magnetização como

sendo

$$M = \frac{T_C H}{N_w(T - T_C)}, \quad (2.7)$$

onde T_C é a temperatura crítica ou temperatura de Curie, a qual é dada por $T_C = g\mu_B(J + 1)N_w M_S / 3k_B$. Portanto, a curva de magnetização para os sistemas ferromagnéticos decai com o aumento da temperatura, sendo válidas as equações acima para temperaturas inferiores a T_C , pois acima desta, o comportamento do sistema magnético passa a ser paramagnético, como dito anteriormente. Não obstante, fazendo uma analogia com a Lei de Curie do paramagnetismo, a susceptibilidade magnética de um ferromagneto, em temperaturas acima de T_C é dada pela Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.8)$$

onde $C = T_C / N_w$. Observa-se que a Eq. (2.8) é válida apenas para $T > T_C$.

Uma metodologia utilizada por pesquisadores que buscam interpretar o comportamento magnético destes sistemas via medidas de magnetização em função da temperatura é representando graficamente o inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Quando os dados interceptam o eixo da temperatura na origem, o sistema apresenta um comportamento paramagnético (Lei de Curie); e quando interceptam em certo valor positivo de temperatura (T_C), o sistema apresenta um comportamento ferromagnético (Lei de Curie-Weiss).

2.3 Superparamagnetismo

Em 1930, Frankel e Doefman [58] apresentaram um trabalho pioneiro sobre o estudo de amostras magnéticas com tamanhos nanométricos. Mostraram que abaixo de certo tamanho crítico de partícula, energeticamente é mais favorável que as partículas apresentem um único domínio magnético, chamado monodomínio magnético. Posteriormente, muitos trabalhos consideraram e aprimoraram este trabalho. Podemos destacar o estudo de Néel [11] de 1949, no qual mostrou uma grande importância da flutuação térmica capaz de alterar a direção dos momentos magnéticos, desde que a energia térmica $k_B T$ seja suficiente para superar a barreira de energia de anisotropia magnética destes domínios magnéticos, desconsiderando a relaxação temporal [59, 60]. Quando isso acontece, estes materiais se comportam de forma similar aos paramagnéticos. Entretanto, quando a energia térmica é da ordem da energia de anisotropia, uma curva similar à função de

Brillouin começa a surgir devido à lenta reorientação dos domínios magnéticos, mas não pode ser representada pela mesma ¹. Logo, quando a energia térmica é inferior a energia de anisotropia magnética, surge remanência e coercividade magnética, ou seja, o *loop* de histerese se torna evidente. Estes materiais foram nomeados por Bean e Livingston [14] como superparamagnéticos.

As partículas de um sistema superparamagnético são compostas pelo agrupamento de pequenos momentos magnéticos na forma de domínios magnéticos não interagentes. Estes agrupamentos podem ser formados por multi ou monodomínios magnéticos. Quando as partículas possuem um tamanho significativo, estes agrupamentos podem ser divididos em dois os mais grupos com interfaces entre vizinhos que tornam a mudança de orientação gradual, pois ocorre o favorecimento da formação das paredes de Bloch, estes são os multidomínios. Entretanto, quando as partículas possuem um tamanho muito reduzido, abaixo de um volume crítico, a formação das paredes de Bloch é desfavorecida energeticamente tornando as direções de magnetização dos momentos alinhadas em um único sentido, ou seja, formam-se monodomínios magnéticos ².

De modo geral, em um sistema superparamagnético monodomínio, a energia de interação de troca entre os momentos magnéticos de uma partícula é muito maior que a energia térmica. Logo, a energia térmica é muito maior que as possíveis energias de interações dipolares clássicas entre as partículas. Matematicamente isso pode ser expresso da seguinte maneira:

$$|J_{int}| \gg k_B T \gg |J_{ext}|. \quad (2.9)$$

Com isso, podemos representar este tipo de sistema tendo domínios interagindo internamente de forma ferromagnética, mas entre si, interagindo paramagneticamente.

Supondo que uma partícula superparamagnética possui em seu interior momentos magnéticos que se comportam de forma análoga, acoplados uns com os outros, podemos considerar que cada partícula possui um momento de dipolo total dado pela soma dos momentos magnéticos moleculares (ou atômicos) em seu interior, $\mu = \mu_{at}N$, sendo μ_{at} o momento magnético de cada íon e N o número de íons presentes na partícula. Portanto, o comportamento da magnetização total de um sistema superparamagnético submetido

¹A função de Brillouin representa curvas $M(H)$ para sistemas paramagnéticos, sendo J da ordem do momento angular total do íon magnético. Entretanto, com base nesta função obtém-se uma aproximação clássica para função de Langevin, a qual descreve estas curvas para sistemas superparamagnéticos, que será apresentada em breve.

²O tamanho crítico é aquele de dimensões da ordem das paredes de Bloch do sistema.

a um campo magnético externo pode ser representado pela aproximação da Eq. 2.1 considerando $J \rightarrow \infty$,

$$M_{SPM} = \lim_{J \rightarrow \infty} M_{PM}, \quad (2.10)$$

ou seja,

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(X) = \lim_{J \rightarrow \infty} B_J\left(\frac{gJ\mu_B H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (2.11)$$

Logo, a magnetização total de sistemas superparamagnéticos é, expressa em função da equação de Langevin, dada por

$$M_{SPM} = M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

2.3.1 Anisotropia magnética e temperatura de bloqueio

Conforme já mencionamos anteriormente, a anisotropia magnética é muito relevante no comportamento de sistemas de pequenas partículas superparamagnéticas. Basicamente, a anisotropia magnética é a preferência que um sistema magnético apresenta em orientar magneticamente numa determinada direção. Em sistemas cristalinos, a magnetização tende a assumir uma orientação preferencial ao longo de certas direções cristalográficas [61].

A energia de anisotropia magnética depende diretamente de sua estrutura cristalina e pode conter diversas constantes de anisotropia em sua descrição teórica. A anisotropia magnetocristalina possui origem intrínseca na qual a nuvem eletrônica do íon tende se alinhar com os eixos de simetria do cristal. Nesta situação, os spins dos elétrons não sofrem interferência dos campos elétricos cristalinos, mas os spins dos íons magnéticos, acoplados às nuvens orbitais dos elétrons (acoplamento spin-órbita), sofrem interferência da simetria da rede cristalina do sistema magnético.

Para atender aos fins desta tese vamos abordar o caso de uma simetria uniaxial de partículas monodomínio. Neste caso, a energia de anisotropia depende do ângulo entre o momento magnético e o eixo de magnetização fácil (\hat{e}_{FM}), do volume da partícula V , e da constante de anisotropia efetiva K . Com isso, de um modo geral, a energia de anisotropia de um sistema uniaxial pode ser descrita como sendo

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta, \quad (2.13)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de magnetização fácil [62].

A Eq. 2.13 representa a dependência da energia de anisotropia com o ângulo θ sem qualquer perturbação externa, ou seja, sem campo magnético externo, sendo KV a barreira de energia de anisotropia, ΔE , que separa as duas direções de eixo fácil, 0° e 180° [63]. Isso quer dizer que para que a partícula passe de um estado de equilíbrio para outro a energia térmica deve ser maior que a barreira de energia de anisotropia, ou seja $k_B T > KV$ (desconsiderando a relaxação temporal). A Figura 1(a) e 1(c), curva cinza (ou vermelho na versão eletrônica), representa este comportamento.

Quando o sistema magnético é exposto a um campo magnético externo a energia de anisotropia sofre contribuição da energia de interação entre o momento magnético μ com o campo H . O campo externo pode diminuir a barreira de energia de anisotropia de um sistema ou aumentar, dependendo da decomposição vetorial do campo magnético externo em relação à orientação dos eixos de fácil magnetização do mesmo. Com isso, o campo aplicado contribui com o termo $-\mu H \cos(\alpha)$ na energia de anisotropia total do momento magnético, a qual pode ser expressa como

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.14)$$

onde α é o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo de magnetização fácil. A Figura 1(b) e 1(c), curva em preto (ou azul na versão eletrônica), representa este comportamento.

Com essas considerações podemos mencionar que quando um campo magnético externo tenta reorientar os spins de elétrons de um íon magnético esbarra numa dificuldade de reorientação, pois as órbitas destes elétrons também tendem a se reorientar, as quais possuem forte acoplamento com a rede cristalina. A Eq. 2.14 representa a energia necessária para reorganizar os spins para eixos de difícil orientação, a qual é necessária para vencer o acoplamento spin-órbita, na presença de um campo magnético externo.

Na presença de um campo magnético externo aplicado, a barreira de energia de anisotropia efetiva passa ser menor que KV , privilegiando a transição da orientação do momento magnético para a direção e sentido na qual o campo magnético contribui. Neste caso, o valor efetivo da energia de anisotropia é dado pela seguinte expressão [56]:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_S}{2K}\right)^2. \quad (2.15)$$

Na presença da energia térmica $k_B T$, os momentos magnéticos poderão transpor a barreira de energia de anisotropia ao longo do tempo exponencialmente. Com isso, inicialmente aplicando-se certo valor de campo e posteriormente desligando-o, a magnetização

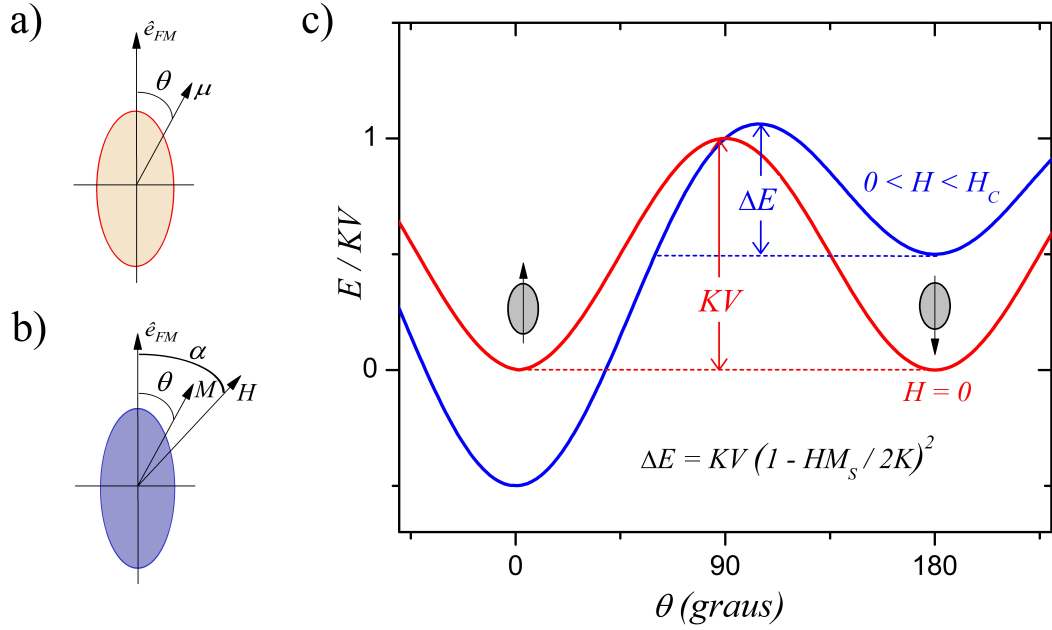


Figura 1 – Representação de uma partícula com monodomínio magnético e simetria uniaxial. a) Sem campo magnético externo aplicado. b) Com campo magnético externo aplicado. c) Representação da dependência angular da barreira de energia de anisotropia sem a aplicação do campo magnético externo aplicado (curva cinza), e com a aplicação do campo magnético externo inferior ao campo coercivo (curva em preto). Adaptada da Ref. [64].

sofrerá uma relaxação dependente do tempo e da barreira de anisotropia com o tempo da seguinte maneira:

$$-\frac{dM}{dt} = \tau_o M_S \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.16)$$

cujas soluções tendem exponencialmente a zero

$$M = M_S \exp(-t/\tau), \quad (2.17)$$

onde a constante τ representa o tempo de relaxação magnética do sistema, que por sua vez é dado pela equação

$$\tau = \tau_o \exp(\Delta E/k_B T) = \tau_o \exp(KV/k_B T), \quad (2.18)$$

conhecida como lei de Néel-Arrhenius [11, 56].

Quando em um processo de medição da magnetização o tempo de observação τ_{obs} é maior que o tempo de relaxação τ dos momentos magnéticos, pode-se dizer que o sistema encontra-se no regime superparamagnético desbloqueado. Quando $\tau_{obs} < \tau$, diz-se que o sistema encontra-se no regime superparamagnético bloqueado. Entretanto, considerando $\tau_{obs} = \tau$, podemos reescrever a Eq. 2.18 determinando a temperatura crítica de mudança

entre os dois regimes, chamada temperatura de bloqueio T_B , da seguinte maneira:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \log \left(\frac{\tau_{obs}}{\tau_o} \right)}. \quad (2.19)$$

Comumente o tempo de duração de uma medida de magnetização é, no máximo, da ordem de 100 s [65], assim, podemos encontrar a T_B referente ao volume da partícula superparamagnética da seguinte forma:

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \frac{KV}{k_B T} \Rightarrow T_B \cong \frac{KV}{25 k_B}. \quad (2.20)$$

A transição do regime superparamagnético bloqueado para o desbloqueado e vice-versa, está diretamente relacionado à constante de anisotropia magnética, mostrando a importância de seu conhecimento prévio para total caracterização magnética do sistema. Outro parâmetro importante é o volume das partículas, que na maioria dos sistemas deixa de ser único e é normalmente representado por um valor médio, sendo que, atualmente, os volumes das partículas vêm sendo representado por distribuições de tamanho em diversos modelos. A ocorrência de tal distribuição de tamanho faz com que a transição de regimes bloqueado e desbloqueado não ocorra instantaneamente em uma T_B fixa, mas sim em uma faixa de temperaturas, gerando uma distribuição de temperaturas de bloqueio. Pois, partículas menores se desbloquearão a temperaturas inferiores comparadas com partículas maiores. Em modelos fenomenológicos para curvas de magnetização em função do campo magnético no regime superparamagnético esta distribuição pode ser considerada de diferentes formas; via distribuição de momentos magnéticos ou por distribuição de volume de partículas [32, 33, 46–48, 66]. Entretanto, o comportamento da histerese magnética presente no regime superparamagnético bloqueado também recebe contribuição desta distribuição, fato que será abordado nas seções seguintes.

2.3.2 Coercividade magnética

A existência de partículas monodomínio em dado material contribui para o aumento de sua coercividade magnética. Assim, quando esta característica é necessária para a aplicação do material em certa finalidade específica, deve-se evitar a formação de partículas multidomínio. A coercividade de um sistema superparamagnético apresenta forte dependência com o tamanho de suas partículas, pois quando tais partículas apresentam

uma distribuição de tamanhos, a coercividade sofre influências características desta distribuição. A temperatura também influencia fortemente a coercividade, visto que esta grandeza é diretamente relacionada com o processo de desbloqueio magnético.

Nesta subseção vamos apontar três situações em que a dependência da coercividade com a temperatura tem sido descrita: (i) para temperaturas próximas de zero, $T \rightarrow 0$; (ii) para temperaturas menores que a temperatura de bloqueio, $T < T_B$; e, (iii) sobre toda faixa de temperaturas diferente de zero.

Para o caso (i), um modelo foi proposto por Stoner e Wohlfarth [12], o qual abordou o comportamento da magnetização em função do campo magnético externo de um conjunto de partículas monodomínio não-interagentes e com anisotropia uniaxial. Este modelo considera partículas elipsoidais alongadas com reversão dos momentos magnéticos através de rotações coerentes, as quais estão sempre no estado bloqueado (supondo $T = 0$).

Na presença de um campo magnético externo aplicado em certo ângulo com a direção do eixo de magnetização fácil, de forma similar ao considerado na Eq. 2.14, a energia total do sistema é dada por

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - M_S H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.21)$$

sendo a magnetização na direção do campo dada por

$$M = M_S \cos(\alpha - \theta). \quad (2.22)$$

Minimizando a energia no que diz respeito ao ângulo θ , obtemos o comportamento da magnetização em função do campo para cada ângulo α . Assim, Stoner e Wohlfarth [12] obtiveram ciclos de histerese magnética para diferentes ângulos α e representaram o campo magnético aplicado no sentido oposto a orientação dos momentos magnéticos remanentes necessário para zerar a magnetização total, chamado campo coercivo, dado por

$$H_C = \delta \frac{2K}{M_S}. \quad (2.23)$$

Para um sistema composto por partículas monodomínio, com os eixos fáceis de magnetização distribuídos aleatoriamente, a remanência magnética é igual a metade da magnetização de saturação e $\delta = 0.48$. Entretanto, no caso de sistemas cujas partículas apresentam seus eixos fáceis alinhados coerentemente temos $\delta = 1$ [14].

Para o caso (ii), um modelo foi proposto por Bean e Livingston [14, 15] para descrever o comportamento do campo coercivo de um sistema superparamagnético em função da

temperatura. O modelo se aplica em sistemas de partículas com energias de anisotropia limitadas superiormente por KV , de modo que o tempo de relaxação seja dado pela Eq. 2.20. Para diminuir a barreira de energia de anisotropia efetiva aplica-se um campo magnético H_C de acordo com a Eq. 2.15. Logo, considerando que a energia de anisotropia máxima seja dada por $25k_B T$, temos,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_C M_S}{2K} \right)^2 = 25k_B T. \quad (2.24)$$

Logo, manipulando um pouco esta expressão acima, podemos encontrar o campo coercivo em função da temperatura da seguinte forma,

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left(1 - \frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} = \frac{2K}{M_S} \left(1 - \frac{T}{T_B} \right)^{1/2}. \quad (2.25)$$

A Eq. 2.25 descreve a coercividade considerando partículas cujos eixos fáceis são alinhados coerentemente. Portanto, se faz necessário considerar o parâmetro δ para discriminar o tipo de orientação dos eixos fáceis de magnetização, aleatório ou coerente, ou seja,

$$H_C = \delta \frac{2K}{M_S} \left(1 - \frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^{1/2}. \quad (2.26)$$

García-Otero *et al.* [27] propuseram um estudo estendido para sistemas de partículas orientadas aleatoriamente e concluíram que a dependência de H_C com a temperatura não é em $T^{1/2}$, como frequentemente descrita nos casos em que os eixos de fácil magnetização são paralelos ao campo magnético, mas sim, $T^{3/4}$. Todavia, observa-se que a Eq. 2.26 só é válida para temperaturas inferiores a T_B .

Para o caso (iii), Nunes *et al.* [16] propuseram um modelo que descreve o campo coercivo em função da temperatura para toda faixa de temperatura, tanto acima quanto abaixo da T_B . Neste modelo, a temperatura de bloqueio média deixa de ser fixa e passa a ser representada por uma função da temperatura de medição, sendo que esta função é diretamente dependente da distribuição de temperaturas de bloqueio do sistema estudado. Por mais estreita que seja a distribuição, ela existe e influencia na coercividade experimental de sistemas de nanopartículas magnéticas. Como as distribuições de temperaturas de bloqueio e de tamanhos são interdependentes, a transição do regime de bloqueado para desbloqueado de um dado sistema depende fortemente da forma da distribuição de volume das partículas, pois à medida em que as partículas vão sendo gradualmente desbloqueadas com o aumento da temperatura, a temperatura de bloqueio média real do sistema

se desvia de seu valor médio, $\langle T_B \rangle$, fazendo com que a consideração $T_B = \langle T_B \rangle$ torne-se errônea.

Considerando um sistema superparamagnético cujas partículas apresentam uma distribuição homogênea de forma, bem como, temperaturas de bloqueio que seguem uma distribuição conhecida $f(T_B)$, podemos obter sua temperatura de bloqueio média dependente da temperatura considerando somente as partículas bloqueadas na temperatura T . Matematicamente, isto pode ser representado da seguinte forma:

$$\langle T_B \rangle_T = \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_T^\infty f(T_B) dT_B}. \quad (2.27)$$

A função definida acima representa apenas as partículas no regime bloqueado a Eq. 2.26, logo, pode ser utilizada para redefinir a coercividade magnética devido à contribuição apenas das partículas no regime bloqueado H_{CB} . Para tanto, basta substituir o termo que representa a temperatura de bloqueio média pela função definida na Eq. 2.27 e podemos remodelar a Eq. 2.26 de forma a representar a coercividade apenas por contribuição das partículas bloqueadas, o que pode ser escrita na seguinte forma:

$$H_{CB} = \delta \frac{2K}{M_S} \left(1 - \frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right)^{1/2}. \quad (2.28)$$

Em 1963, Kneller e Luborsky [67] propuseram uma possível existência de partículas em ambos os regimes bloqueados e desbloqueados em certa faixa de temperatura, o que poderia influenciar a coercividade média. Esta possibilidade foi também considerada no modelo proposto por Nunes *et al.* [16], de forma que o mesmo pode representar a coercividade de um sistema superparamagnético com as contribuições das partículas nos regimes desbloqueado e bloqueado.

Para pequenos valores de campo aplicado, as curvas de magnetização, que representam tanto as partículas bloqueadas quanto as desbloqueadas, podem ser consideradas aproximadamente lineares. Logo, para as partículas bloqueadas, podemos considerar que a magnetização seja dada aproximadamente por $M_R + (M_R/H_{CB})H$, e, para as partículas desbloqueadas, a magnetização observada seja dada aproximadamente por $\chi_T H$, onde χ_T é a susceptibilidade magnética das partículas que se encontram desbloqueadas, em certa temperatura. Não obstante, somando as duas contribuições e igualando a zero, obtemos o campo coercivo médio $\langle H_C \rangle_T$ do sistema em função da temperatura, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\langle H_C \rangle_T = \frac{M_R(T)}{\chi_T(T) + \frac{M_R(T)}{H_{CB}(T)}}. \quad (2.29)$$

A Figura 2 representa as curvas de magnetização para os dois regimes, assim como a curva gerada pela soma das duas contribuições a fim de se obter a coercividade resultante.

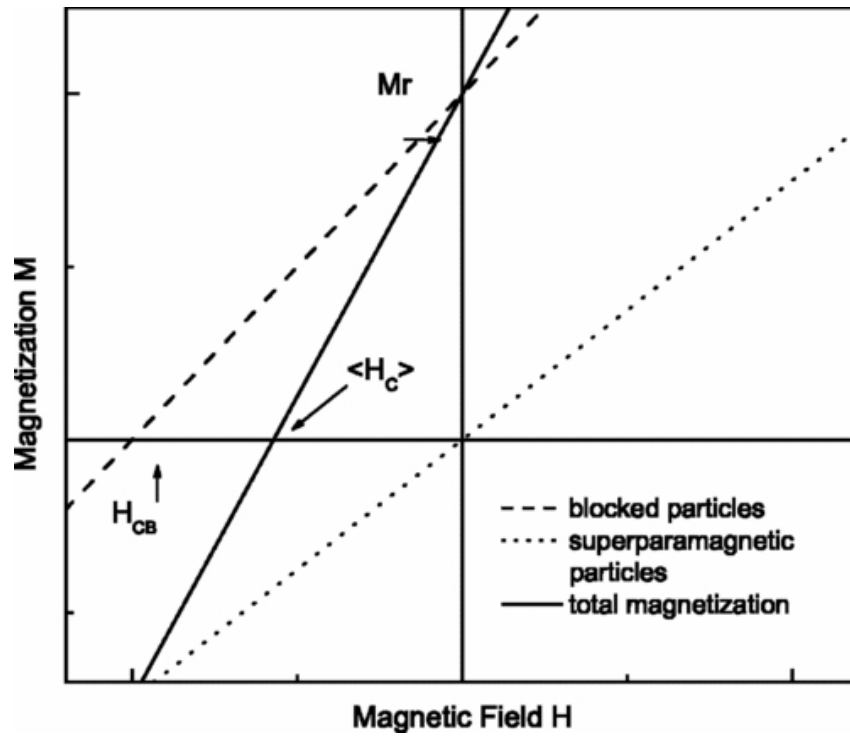


Figura 2 – Ilustração da magnetização total resultante (linha cheia) dada pela soma da contribuição de partículas bloqueadas (linha tracejada) e desbloqueadas (linha pontilhada). Sendo explícita a coercividade média inferior a coercividade das partículas bloqueadas). Fonte: [16].

Capítulo 3

Modelagem fenomenológica de nanopartículas superparamagnéticas

Neste capítulo, apresentamos um procedimento de resolução de problemas inversos auxiliado pelo método de resolução de problemas diretos para estimar e avaliar parâmetros magnéticos e estruturais de sistemas de nanopartículas superparamagnéticas. Na seção 3.1 mostramos um método de modelagem e/ou ajuste que viabiliza a solução dos procedimentos apresentados posteriormente e que dará maior precisão nos resultados. Este método apresenta dependência das condições iniciais e de contorno existentes, bem como, dos conhecimentos prévios dos fenômenos físicos envolvidos no problema em questão. Na seção 3.2 apresentamos um procedimento para determinar a existência de partículas superparamagnéticas esperadas em um sistema experimental e/ou a existência de íons magnéticos não-interagentes em tal sistema. Na seção 3.3 mostramos um procedimento de modelagem fenomenológica das curvas $M(H)$ de sistemas de nanopartículas superparamagnéticas no estado desbloqueado. Na seção 3.4 mostramos um procedimento de modelagem fenomenológica do campo coercivo de um sistema de nanopartículas superparamagnéticas sobre toda a faixa de temperaturas de medição, tanto no estado bloqueado quanto desbloqueado, que possibilita a obtenção de parâmetros estruturais e magnéticos.

3.1 Método *Sampling* Adaptado

Inicialmente vamos definir o que é um problema direto. Para tanto, consideremos a situação da magnetização de um sistema superparamagnético em função do campo

magnético aplicado. Quando um sistema superparamagnético é submetido a um campo magnético externo, ele estará sujeito a alterações de estado em seus domínios magnéticos, o que se reflete na magnetização resultante. Para este processo, dispomos de um modelo que é descrito matematicamente pela clássica função de Langevin.

Quando as propriedades do sistema superparamagnético tais como volume, magnetização de saturação, remanência, condições de contorno e temperatura são conhecidas, o comportamento magnético pode ser modelado fornecendo-se os valores do campo magnético aplicado. Este caso é conhecido como Problema Direto (PD). Portanto, quando partimos do conhecimento do(s) fenômeno(s) envolvido(s) em certo processo, do modelo matemático que o descreve, e das causas; o efeito pode ser calculado. A incógnita do PD no processo de magnetização de um sistema superparamagnético é a magnetização resultante.

Agora, consideremos a existência de uma distribuição de tamanho de partículas no sistema superparamagnético e a hipótese de não conhecermos sua influência no processo de magnetização do sistema. Assim como o volume das partículas, as propriedades magnéticas, a temperatura durante a aplicação do campo magnético e o processo de magnetização também não são conhecidos. Entretanto, se dispusermos dos valores experimentais da magnetização obtidos em diferentes campos magnéticos, a solução é diferente. Diante de tal problema, podemos nos perguntar se é possível determinar os parâmetros desconhecidos e/ou o modelo que descreve os dados experimentais devido a um processo também desconhecido. Esta é uma situação típica de um Problema Inverso (PI), a qual pode ser subdividida em duas classes: A estimativa de parâmetros e a estimativa de funções [68].

Diferentes esquemas relacionados com a estimativa de parâmetros via PI podem ser encontrados nas Refs. [69–76], nas quais também são realizadas análises de erro.

A solução do PI, em alguns casos, pode ser obtida através de uma estratégia que consiste em resolver o PD várias vezes. Inicialmente, consideramos certo intervalo de valores para cada parâmetro a ser encontrado, assegurando que este contém o parâmetro otimizado¹. Então, resolvemos o PD para todas as combinações de valores dentro os intervalos. Consideramos como ótimo um único valor, para cada parâmetro dentro seu intervalo estimado, que gera a menor diferença entre os dados calculados e experimentais. Em outras palavras, selecionamos a melhor saída que ajusta os dados e minimiza essa diferença utili-

¹Parâmetro otimizado é aquele que melhor representa os dados experimentais utilizando-se o formalismo matemático que descreve o fenômeno envolvido.

zando como critério o método dos mínimos quadrados. Um processo complementar pode ser o refinamento dos parâmetros ótimos. Isso significa retomar o processo de geração do intervalo para cada parâmetro mas, desta vez, tomando como média o parâmetro ótimo obtido anteriormente. Com o refinamento, podemos obter maior precisão no resultado, com variações a nível decimal dos parâmetros. Este tipo de procedimento é conhecido como *net search*, ou *sampling* [51], e tem sido utilizados pela comunidade científica na busca de parâmetros ótimos de diferentes situações e enfoques [77–79]. Um esquema geral do método *sampling* adaptado é descrito a seguir:

(1) Estimamos, empiricamente, um intervalo de valores para cada parâmetro β a ser determinado, $I_p = [\beta_{p_{min}}, \beta_{p_{max}}]$, onde $p = 1, 2, 3, \dots, n$ é o número de parâmetros. O valor ótimo β_{opt} que deve obedecer $\beta_{opt} \subset I_p$.

(2) Dividimos os intervalos em n partes, $\beta_{pl} = \beta_{p_{min}} + (l-1)\Delta\beta_p$, onde $l = 1, 2, 3, \dots, n$ e $\Delta\beta_p = (\beta_{p_{max}} - \beta_{p_{min}})/(n)$.

(3) Resolvemos o modelo matemático (PD) para todas as combinações de valores dos intervalos $(\beta_{1l}, \beta_{2l}, \beta_{3l}, \dots, \beta_{nl})$.

(4) Determinamos a diferença entre os dados calculados e experimentais, M_{cal} e M_{exp} , respectivamente, usando

$$D_i = \sum_{M_{min}}^{M_{max}} (M_{cal}(\beta) - M_{exp}(\beta))^2. \quad (3.1)$$

(5) Reconhecemos o valor ótimo β_{opt} para o intervalo de cada parâmetro I_p o qual proporciona o melhor valor de D_{min} .

(6) Refinamos o intervalo, I'_p , onde agora temos $\beta_{p_{min}} = \beta_{opt} - \Delta\beta_p$ e $\beta_{p_{max}} = \beta_{opt} + \Delta\beta_p$.

(7) Estimamos o número de intervalos através do número refinamento desejado, $r = 1, 2, 3, \dots, n$, repetindo as etapas 2 a 6 até que $[D_{min}^{i+1} - D_{min}^i] < \varepsilon$, onde ε representa o limiar de erro, ou, critério de parada.

(8) Finalmente, estimamos o coeficiente de determinação, dado por

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{M_{min}}^{M_{max}} (M_{cal} - M_{exp})^2}{\sum_{M_{min}}^{M_{max}} M_{exp}^2 - \left(\sum_{M_{min}}^{M_{max}} M_{exp} \right)^2 / L}, \quad (3.2)$$

onde L é o número de pontos dos dados experimentais.

Uma estrutura geral do procedimento descrito acima é apresentado no Algoritmo 1 em uma linguagem de pseudo-código. Observa-se na linha 13 que reproduzimos uma equação

linear como modelo matemático para uma quantidade arbitrária de y_c , a qual pode ser substituída por um modelo, ou conjunto de equações, quando necessário, com y sendo os resultados experimentais.

Algoritmo 1 Esquema do Método *Sampling* Adaptado

```

1: procedure SAMPLING
2:   Definir um intervalo para cada parâmetro:  $I_{\beta_p} = [\beta_{p_{min}}, \beta_{p_{max}}]$  e  $I_{\alpha_p} = [\alpha_{p_{min}}, \alpha_{p_{max}}]$ 
3:    $n = 100$ 
4:    $\Delta\beta_p = (\beta_{p_{max}} - \beta_{p_{min}})/(n)$ 
5:    $\Delta\alpha_p = (\alpha_{p_{max}} - \alpha_{p_{min}})/(n)$ 
6:    $SQE = 10000000000$ 
7:   for  $l = 1 : n$  do
8:      $\beta_{pl} = \beta_{p_{min}} + (l - 1)\Delta\beta_p$ 
9:     for  $j = 1 : n$  do
10:       $\alpha_{pj} = \alpha_{p_{min}} + (j - 1)\Delta\alpha_p$ 
11:       $B = \beta_{pl}$ 
12:       $A = \alpha_{pj}$ 
13:       $y_c = Ay + B$ 
14:       $SQE1 = (y_c - y)(y_c - y)$ 
15:      while  $SQE1 < SQE$  do
16:         $SQE = SQE1$ 
17:         $B_{optimum} = \beta_{pl}$ 
18:         $A_{optimum} = \alpha_{pj}$ 
19:      end while
20:    end for
21:  end for
22:  Determinar  $R^2$ 
23: end procedure

```

3.2 Íons magnéticos não interagentes e/ou nanopartículas superparamagnéticas

Para pequenos valores do argumento da função de Brillouin, o comportamento magnético de sistemas compostos por íons magnéticos não interagentes, tipicamente paramagnético, tende a ser linear com a aplicação de um campo magnético externo. Assim, como apresentado na Seção 2.1, pode ser representado pela Eq. 2.1. Portanto, quando se conhece os parâmetros N , g e J é possível simular a curva magnética utilizando o modelo descrito. Entretanto, utilizando o método *sampling* adaptado, podemos ajustar os dados obtidos nas medições magnéticas destes sistemas encontrando os parâmetros referidos

acima. Para isso, basta simplesmente editar a Eq. 2.1 na linha 13 do Algoritmo 1 e criar um intervalo de valores para cada parâmetro.

Para um sistema superparamagnético no estado desbloqueado, o comportamento magnético em função do campo magnético pode ser representado pela Eq. 2.12, que é expressa em função da equação de Langevin tal como apresentado na seção 2.3. Entretanto, a teoria nem sempre corresponde ao que se observa experimentalmente, sendo que, dentre os fatores que podem causar desvios entre a teoria e os resultados experimentais, encontra-se a incompatibilidade na consideração do limite ao infinito dos momentos magnéticos das partículas do sistema, além da possível existência de uma distribuição de tamanhos das partículas. Portanto, para diagnosticar se o resultado experimental representa contribuição paramagnética ou superparamagnética, recomenda-se modelar fenomenologicamente os dados experimentais utilizando a Eq. 2.1 via método *sampling* adaptado, mantendo, ao menos, o parâmetro J variável durante o ajuste. Caso o valor de J encontrado seja pequeno, ele pode estar relacionado com um íon magnético não interagente (de comportamento paramagnético) cuja ocorrência é esperada no sistema; mas, caso o valor de J encontrado seja muito grande, isto é, muito acima do valor esperado, ele pode estar relacionado com a existência de partículas superparamagnéticas no estado desbloqueado.

Uma questão importante é a possibilidade da existência concomitante de íons magnéticos não interagentes e partículas superparamagnéticas contribuindo para o comportamento magnético, $M(H)$, durante a aplicação do campo externo. Para simular ou modelar essa situação, utilizamos uma soma de dois termos de magnetização dados em função da equação de Brillouin, nos quais seus parâmetros representam tipos distintos de comportamento magnético. Para isso, adotamos o princípio no qual, ora o momento angular se refere ao íon não interagente, ora o momento angular se refere ao conjunto de íons dispostos na partícula superparamagnética, entretanto, sem extrapolá-lo ao infinito. Assim, teremos

$$M_T = W [N_1 g J_1 \mu_B B_J(X)] + (1 - W) [N_2 g J_2 \mu_B B_J(X)], \quad (3.3)$$

onde

$$B_J(X) = \left(\frac{2J_{12} + 1}{2} \right) \coth \left(\frac{(2J_{12} + X)}{2J_{12}} \right) - \frac{1}{2J_{12}} \coth \left(\frac{X}{2J_{12}} \right) \quad (3.4)$$

e

$$X = \frac{g J_{12} \mu_B H}{k_B T}. \quad (3.5)$$

O termo W é um fator de ponderação, mediante o qual encontra-se a razão de contribuição para a magnetização resultante do sistema dada por íons não interagentes e/ou nanopartículas superparamagnéticas. Os termos N_1 e N_2 representam o número de dipolos magnéticos por unidade de volume, não interagentes e superparamagnéticos, respectivamente; da mesma forma como os termos J_1 e J_2 . Nas Eq. 3.4 e 3.5 o termo J_{12} foi apresentado desta forma pois J_1 é utilizado no primeiro termo da Eq. 3.3, e J_2 no segundo termo da Eq. 3.3.

Utilizando este procedimento, podemos determinar o início da formação das nanopartículas superparamagnéticas e o peso da contribuição destas e dos íons magnéticos não interagentes, quando houver, através do fator de ponderação.

3.3 Nanopartículas superparamagnética no estado desbloqueado via curvas $M(H)$

Os modelos clássicos utilizados para descrever o comportamento superparamagnético no estado desbloqueado em função do campo aplicado normalmente envolvem a Eq. 2.12, que baseia-se na função de Langevin. Entretanto, esta equação é descrita para representar apenas sistemas com partículas idênticas, sem que exista distribuição de tamanho de partículas. Porém, esta condição é extremamente difícil de ser obtida em sistemas reais de nanopartículas.

A forma da distribuição de tamanhos de partícula sofre forte influência do processo de preparo do sistema estudado. Quando o crescimento das partículas ocorre via processos de difusão, normalmente utiliza-se uma distribuição log-normal para sua representação. Quando este processo se torna estável, no qual se observa um pico bem característico que representa a média dos tamanhos de partículas, pode-se utilizar uma função gaussiana. Entretanto, para longos tempos de tratamento térmico, o processo de crescimento das partículas de alguns sistemas (normalmente soluções sólidas) passa a ocorrer via coalescência, processo no qual as populações de partículas maiores crescem às custas da diminuição das populações de partículas menores. Neste caso, a distribuição de tamanhos tende a ser mais bem descrita por uma função do tipo Lifshitz-Slyozov-Wagner [80, 81]. Nesta tese abordamos a situação em que a distribuição de tamanhos assume a forma log-normal mas, dependendo da situação de interesse, este termo pode ser adequadamente adaptado.

Além disso, nos ateremos a sistemas superparamagnéticos no estado desbloqueado, com partículas aproximadamente esféricas, não interagentes e com anisotropia uniaxial.

A distribuição de tamanhos de partículas deve ser obtida com base no tipo de análise que necessitamos realizar. Normalmente utilizam-se de imagens de TEM para obter a distribuição de tamanhos. Entretanto, para análises de comportamentos magnéticos dependentes do tamanho, esta deve se referir ao tamanho magnético da partícula. Ainda que os formatos das distribuições obtidas via TEM e via métodos magnéticos de caracterização não apresentem diferenças drásticas entre si, existem desvios que podem resultar em análises imprecisas. Logo, podemos representar a distribuição de volume das partículas magnéticas com uma função de densidade de probabilidade tipo log-normal dada por

$$P(\nu) = \frac{1}{\delta\nu\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\delta^2} \ln^2 \left(\frac{\nu}{\nu_o} \right) \right], \quad (3.6)$$

onde ν_o representa o volume mediano da função e δ sua largura. Conhecendo ν_o , podemos determinar facilmente o diâmetro mediano das partículas a partir da expressão $\nu_o = \pi D^3/6$. Apesar da boa representação em termos de diâmetro, sugerimos considerar a log-normal em termos do volume devido à compatibilidade de unidade com as de magnetização, como veremos adiante.

A magnetização do sistema em função do campo magnético aplicado, $M(H)$, pode ser então descrita pela seguinte expressão:

$$M(H) = M_S \int_0^\infty P(\nu) L(x) d\nu. \quad (3.7)$$

Entretanto, em sistemas nos quais a contribuição magnética de íons livres e/ou qualquer outra contribuição paramagnética é considerável, deve ser adicionado um termo representando-os na Eq. 3.7. Desta forma temos:

$$M(H) = M_S \int_0^\infty P(\nu) L(x) d\nu + \chi_{pm} H. \quad (3.8)$$

onde a função de Langevin é dada por

$$L(x) = \coth(x) - 1/x, \quad (3.9)$$

sendo $x = M_S \nu H / k_B T$ [23, 49, 82].

O comportamento magnético pode ser simulado utilizando as relações acima para sistemas magnéticos compatíveis com a proposta. Entretanto, quando os parâmetros não são conhecidos mas se têm dados experimentais da magnetização em função do campo

magnético, podemos realizar uma modelagem fenomenológica utilizando a Eq. 3.8 ou ??, dependendo do sistema, adaptando a linha 13 do 1 do método *sampling* adaptado com essas equações. Uma sugestão para os intervalos de busca de alguns parâmetros é que sejam apontados de forma empírica. Para o ν_o pode-se estimar seu intervalo baseando-se nos valores médios obtidos pelas técnicas de TEM e DRX. Dentre os parâmetros que podemos encontrar via modelagem fenomenológica de curvas $M(H)$, temos: δ , ν_o , M_S e χ .

Ao utilizar este procedimento pode-se perceber um desvio entre os dados experimentais e calculados. Quando a curva calculada desviar superiormente à curva dos valores experimentais pode ser resultado de formação de domínios magnéticos. Para tanto, sugerimos o acréscimo de um termo na Eq. 3.6 representando as partículas com multidomínios magnéticos. Com isso, a Eq. 3.8 pode ser modificada para a seguinte forma:

$$M_T(H) = M_{S_S} \int_0^\infty P(\nu_S) L(x_S) d\nu_S + M_{S_M} \int_0^\infty P(\nu_M) L(x_M) d\nu_M + \chi_{pm} H. \quad (3.10)$$

O primeiro termo da Eq. 3.10 descreve o comportamento magnético das nanopartículas monodomínio, e o segundo termo descreve o comportamento das nanopartículas multidomínio. Os termos com S subscrito representam parâmetros referentes às partículas monodomínio e com M subscrito, às partículas multidomínio.

Utilizando o procedimento acima, podemos obter o valor da magnetização de saturação apenas das partículas superparamagnéticas. Ou seja, sem a contribuição paramagnética que possa existir no sistema experimental. Em alguns trabalhos experimentais, foram relatados resultados de curvas $M(H)$ em que, segundo seus autores, possíveis contribuições paramagnéticas foram previamente descontadas. O procedimento que se costuma fazer é observar a tendência linear para os mais altos campos magnéticos utilizados na medida; a partir destes, desconta-se a contribuição magnética referente ao ângulo de inclinação desta reta. Entretanto, este procedimento é simplista e pode gerar muita imprecisão no resultado. Outra informação importante neste procedimento é o acompanhamento da susceptibilidade paramagnética dada por χ no processo de produção experimental de um sistema magnético que é controlado por meio de diferentes variáveis tais como tempo e/ou temperatura de tratamento térmico das amostras. O volume médio das partículas resultante deste procedimento pode nos permitir comparar com os obtidos por outras técnicas. Ademais, um dos resultados mais importantes deste procedimento é a possibilidade de, através de modelagem fenomenológica das curvas $M(H)$, observarmos

uma possível contribuição da formação de multidomínios magnéticos e obtermos uma aproximação da distribuição de tamanhos separadamente das partículas monodomínio.

3.4 Campo coercivo dependente da temperatura de nanopartículas superparamagnéticas

Nesta seção apresentamos uma proposta de modelagem fenomenológica do campo coercivo dependente da temperatura. A proposta é baseada na existência de uma distribuição de tamanhos de partícula, a qual, por sua vez, implica a existência de uma distribuição de temperaturas de bloqueio. Vamos mostrar passo a passo os procedimentos de modo a possibilitar a reprodução em sistemas compatíveis com a proposta.

Inicialmente devemos obter uma distribuição de temperatura de bloqueio que será de suma importância nesse processo. Sabemos que, em baixas temperaturas, a curva de magnetização medida no modo FC (*Field Cooling*) apresenta altos valores de magnetização e, com o aumento gradual da temperatura, a magnetização tende a valores baixos. Quando aplicamos o campo magnético em alta temperatura e, mantendo este campo aplicado, baixamos a temperatura para os menores valores de medição, os momentos magnéticos sofrem influência do mesmo e vencem a desorientação forçada pela temperatura. Isto faz com que ocorra um máximo de orientação dos momentos magnéticos em baixas temperaturas. Posteriormente, iniciando a medição durante o aumento progressivo da temperatura, o campo magnético aplicado deixa de ser a maior força externa agindo sobre os momentos magnéticos e a temperatura passa a influenciar fortemente na desorientação dos momentos, diminuindo a magnetização total. Neste processo, a amostra passa do regime bloqueado em baixas temperaturas para o regime desbloqueado, em altas temperaturas. Entretanto, apenas com esta técnica de medição não é possível determinar em qual temperatura ocorre a transição entre os regimes, ainda mais com a existência de uma distribuição de tamanhos.

A curva de magnetização medida no modo ZFC (*Zero-Field Cooling*) apresenta baixos valores de magnetização em baixas temperaturas e, com o aumento da temperatura, a magnetização aumenta até um máximo e volta a baixar, apresentando valores praticamente indistinguíveis dos que foram medidos no modo FC em altas temperaturas. Baixando a temperatura sem a aplicação do campo os momentos magnéticos ficam da

mesma forma que em altas temperaturas, ou seja, aleatórios. Ao aplicar o campo magnético e começar a medir a magnetização elevando a temperatura, o campo magnético influencia fortemente na orientação dos momentos, mais do que a temperatura influencia na desorientação, fazendo com que a magnetização aumente. Entretanto, quando a temperatura atinge valores nos quais a energia térmica torna-se maior que a energia magnética devido ao campo aplicado, inicia-se novamente a desorientação dos momentos magnéticos. Novamente, este processo ocorre devido a passagem das partículas superparamagnéticas do regime bloqueado para o regime debloqueado.

A competição entre energias térmica e magnética pode ser vista nestas curvas de magnetização nos modos FC–ZFC, mostrando coexistência de partículas bloqueadas e desbloqueadas [12], assim como a existência de uma temperatura de bloqueio média entre os regimes. Quando o sistema apresenta uma distribuição de tamanhos de partícula, apresenta consequentemente uma distribuição de temperatura de bloqueio. Assim, existe um intervalo de temperaturas relativamente bem definido no qual ocorre o bloqueio e o desbloqueio das partículas. A distribuição de temperatura de bloqueio pode ser obtida pela derivada da diferença entre as curvas magnéticas FC e ZFC, dada por [16, 30, 31]

$$f(T_B) = d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT. \quad (3.11)$$

A distribuição de tamanhos de partícula também influencia a magnetização remanente de um sistema de nanopartículas magnéticas [83]. Em tais sistemas, esta grandeza depende basicamente da soma dos momentos magnéticos de todas as partículas do sistema que se encontram bloqueadas em certa temperatura de medição. Assim, podemos expressar a magnetização remanente em função da distribuição de temperatura de bloqueio do sistema utilizando a relação existente entre a temperatura de bloqueio e o volume, como pode ser visto na Ref. [14],

$$M_R(T) = \alpha M_S \int_T^\infty f(T_B) dT_B. \quad (3.12)$$

onde α é um parâmetro associado a orientação das partículas [57].

Outra grandeza magnética importante que sofre influência da distribuição de tamanho de partículas é a susceptibilidade magnética que, nestes sistemas, pode ser escrita na forma dada por $\chi_T = \chi_{SP} + \chi_S$, onde χ_S é a susceptibilidade atribuída aos spins livres dos íons magnéticos presentes no sistema experimental, e χ_{SP} é a susceptibilidade atribuída às partículas superparamagnéticas desbloqueadas cujos volumes são inferiores ao volume

crítico na temperatura de medição. Através da razão M/H obtida via função de Langevin na aproximação de energia térmica muito maior que a energia magnética ($k_B T \gg \mu H$) e considerando a distribuição de volumes, obtemos para χ_{SP} a expressão,

$$\chi_{SP}(T) = \frac{M_S^2}{3k_B T} \int_0^{V_C(T)} V f(V) dV, \quad (3.13)$$

a qual pode sofrer mudança de variável de integração de V para T_B utilizando a Eq. 2.20. Além disso, a susceptibilidade χ_S pode ser expressa em termos da constante Curie. Sendo assim, a susceptibilidade total do sistema pode ser escrita na forma [16, 28]:

$$\chi_T(T) = \frac{25M_S^2}{3k_B T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \frac{C}{T}. \quad (3.14)$$

Para modelar fenomenologicamente o campo coercivo em função da temperatura para um sistema de nanopartículas superparamagnéticas, podemos utilizar as Equações 2.27, 2.28 e 2.29 descritas na Seção 2.3.2 utilizando os procedimentos descrito acima. Entretanto, a quantidade elevada de passos durante o procedimento e as dúvidas em detalhes no processo de modelamento faz com que muitos pesquisadores enfrentem dificuldades na sua utilização para observar, validar, e/ou obter valores de grandezas magnéticas de sistemas magnéticos que atendem os pré-requisitos mínimos para a implementação da mesma. Outro ponto negativo é o tempo requerido para realizar apenas um ciclo completo deste procedimento, que muitas vezes o torna exaustivo e desestimulante. Neste sentido, o uso de alguma técnica de modelagem computacional facilitaria, e muito, a solução de tais problemas. Portanto, assim como para as Seções 3.2 e 3.3 propomos o uso do método *sampling* adaptado para auxiliar na modelagem de forma confiável e rápida.

No caso da modelagem descrita nesta seção, a aplicação no método *sampling* adaptado não é direta como nos casos das Seções 3.2 e 3.3. Anteriormente, apenas a substituição de uma equação na rotina do Algoritmo 1 e a criação de intervalos para os parâmetros desconhecidos, bastava para que o processo fosse realizado. Porém, este caso é um pouco mais rico em detalhes, os quais serão apresentados em etapas a seguir:

1. Obter curvas de magnetização FC e ZFC, com coleta de pontos em passos preferencialmente iguais, que com uso da Eq. 3.11 obter $f(T_B)$.
2. Então, $f(T_B)$ deve ser ajustado com uma função que melhor descreve o comportamento da temperatura de bloqueio. Para um único ponto de inflexão na curva, indicando uma temperatura de bloqueio média $\langle T_B \rangle$, pode-se considerar $f(T_B)$ como

sendo uma distribuição log-normal (sugestão) dada por

$$f(T_B) = \frac{\lambda}{T_B \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \left(\frac{T_B}{\langle T_B \rangle} \right) \right]. \quad (3.15)$$

Para realizar o ajuste basta utilizar o método *sampling* adaptado criando um intervalo para cada parâmetro a ser ajustado e substituindo a Eq. 3.15 no Algoritmo 1.

3. Agora, a Eq. 3.15 com seus parâmetro conhecidos deve ser normalizada. Para isso sugerimos o uso do algoritmo abaixo.
4. Determinar a temperatura de bloqueio média dependente da temperatura, considerando apenas as partículas bloqueadas via Eq. 2.27, utilizando $f(T_B)$ normalizada obtida na etapa anterior.
5. Finalmente, pode-se modelar o campo coercivo dependente da temperatura via Eq. 2.29. Para isso basta substituir a expressão na linha 13 do Algoritmo 1 e criar um intervalo para cada constante que até o momento não foi determinada.

Algoritmo 2 Esquema para normalização do $f(T_B)$ editado em linguagem reproduzível no software MATLAB

```

1: procedure NORMALIZAÇÃO
2:   function [ftb, G] = Normalization_ftb 3(x1, yg, a, b, c)
3:   G = 1 : length(x1) - 1;
4:   G(1 : length(x1) - 1) = 0;
5:   for i = (2 : length(x1) - 1); do
6:     yg1(i + 1) = (a./(x1(i + 1) * b * ((2 * (pi)).^(1/2))). * exp((-1) * ((log(x1(i + 1)/c)).^2)./(2 * b^2)));
7:     yg1(i) = (a./(x1(i) * b * ((2 * (pi)).^(1/2))). * exp((-1) * ((log(x1(i)/c)).^2)./(2 * b^2)));
8:     G(i - 1) = ((x1(i + 1) - x1(i)) * (yg1(i + 1) + yg1(i)) * (0.5));
9:     GG = sum(G);
10:    ftb = yg/GG;
11:  end for
12:  end function
13: end procedure

```

Ao longo das etapas descritas acima, podemos obter os seguintes parâmetros: λ , σ , $\langle T_B \rangle$, K , e C .

Assim como nas outras propostas de modelagem descritas nas seções anteriores, o atual procedimento é fenomenológico, ou seja, necessita-se dados experimentais para modelar

os valores calculados. Entretanto, quanto se conhece as constantes, a curva teórica pode ser obtida sem a necessidade de dados experimentais.

Capítulo 4

Amostras e métodos experimentais

Nesta tese, como descrito anteriormente, o alvo de aplicação da metodologia para caracterização magnética via modelagem fenomenológica foi o sistema de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Este sistema magnético pode ser obtido facilmente por precipitação em solução sólida de magnetita e apresenta a interessante característica de todas as suas nanopartículas serem iso-orientadas no interior da matriz.

A magnetita é uma solução sólida substitucional Fe em FeO . Nesta solução, os cátions de Fe^{3+} ocupam os lugares dos Fe^{2+} originais. Para que a estrutura do cristal como um todo se mantenha eletricamente neutra, a cada par de Fe^{3+} que difunde no FeO surge uma lacuna no lugar de um Fe^{2+} . O defeito cristalino Fe^{3+} - lacuna - Fe^{3+} consiste no embrião para o crescimento de nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz de magnetita ($[\text{Fe};\text{Fe}]\text{O}$). A grande maioria do Fe^{3+} encontra-se aos pares nos sítios octaédricos tais como representado na Figura 3 [84]. Em 2002, Folly [85] mostrou experimentalmente via análise de espectros de ressonância magnética que a contribuição magnética do defeito Fe^{3+} - lacuna - Fe^{3+} é nula, pois os momentos magnéticos do Fe^{3+} em cada defeito acoplam-se de forma antiferromagnética.

No processo de difusão da formação da magnetita, é possível a substituição do Fe^{2+} por Fe^{3+} e, para o controle da valência do ferro, a pressão parcial do oxigênio, a concentração de ferro e a temperatura durante o preparo da amostra, são variáveis extremamente importantes. Logo, para um sistema preparado a 1400 °C em pressão atmosférica normal e aproximadamente 2 % da razão $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Fe})$, a concentração de Fe^{3+} é superior a 75 % [86]. Na solução sólida de magnetita verifica-se que, somente em baixas pressões (da ordem de 10^{-9} atm), a concentração de Fe^{2+} predomina [87, 88].

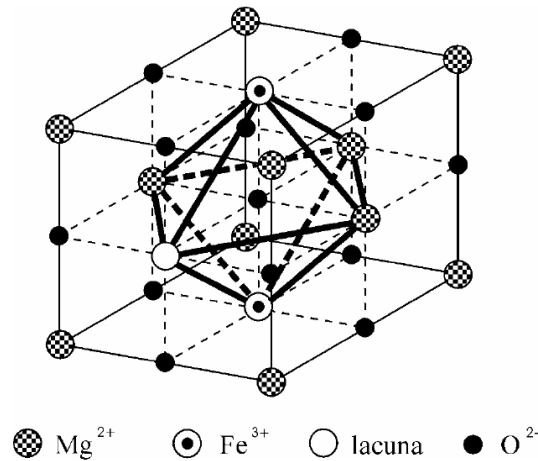


Figura 3 – Estrutura cristalina do MgO com defeito cristalino Fe^{+3} - lacuna - Fe^{+3} ocupando sítios octaédricos. Fonte: [85].

Em 1961, Phillips *et al.* [89] apresentaram um diagrama de fase da formação da magnesiowüstita, no qual se observa uma dependência da porcentagem de Fe_2O_4 inserida no MgO e da temperatura para obter fase pura. De acordo com esse diagrama, quanto mais baixo o teor de Fe_2O_4 inserido na matriz, mais baixa é a temperatura necessária para obtenção da fase pura da magnesiowüstita. Considerando concentrações iniciais inferiores ou iguais a 5 %, a temperatura de 1400 °C é suficiente para formação da fase magnesiowüstita pura.

Experimentalmente, para se obter fase única de magnesiowüstita em temperatura ambiente, deve-se realizar um procedimento *quenching*, no qual a amostra é resfriada rapidamente em água destilada na temperatura ambiente. Neste caso, o sistema “congela” a fase obtida em altas temperaturas em um estado metaestável na temperatura ambiente e, para promover a precipitação e o crescimento da fase secundária de magnesioferrita, basta fornecer energia térmica ao sistema. Nesta tese, o alvo de interesse experimental consiste justamente no estudo do comportamento superparamagnético desta fase secundária.

A magnesioferrita é uma ferrita com estrutura de espinélio misto (ou parcialmente inverso), ou seja, apresenta-se como uma mistura de espinélios direto e inverso, dependendo da temperatura de tratamento térmico utilizada na precipitação da mesma. Para o caso da estrutura de espinélio inverso, 8 cátions de Mg^{2+} e 8 cátions de Fe^{3+} estão localizados em sítios octaedros, e 8 cátions de Fe^{3+} estão em sítios tetraédricos, ou seja, $(\text{Fe}^{3+})[\text{Mg}_8^{2+}\text{Fe}_8^{3+}]\text{O}_{32}$. Neste sistema magnético, o número de sítios octaédricos é o dobro que tetraédricos e isso influencia diretamente na magnetização do material. Os sítios

octaédricos estão acoplados entre si ferromagneticamente, ou seja, no espinélio direto a magnetização total é máxima. Por outro lado, os sítios octaédricos estão acoplados antiferromagneticamente com os sítios tetraédricos, fazendo com que no espinélio inverso a magnetização total seja zero. Logo, no espinélio misto, existe uma distribuição entre estes casos, justificando o fato do momento magnético total ser diferente de zero [90]. Não obstante, em temperatura ambiente, o comportamento é ferrimagnético, visto que os momentos magnéticos dos íons de ferro não se cancelam totalmente [91, 92]. Na Figura 4 pode-se observar uma representação de um fragmento da célula unitária do sistema nos dois casos extremos de magnetização, mostrando a distribuição dos cátions de ferro nos dois sítios octaédricos (espinélio direto) e nos sítios octaédricos e tetraédricos (espinélio inverso).

Este sistema de espinélio misto também pode ser representado com dependência do parâmetro de inversão $(1 - \xi)$ na forma $(\text{Mg}_\xi^{2+}, \text{Fe}_{1-\xi}^{3+})[\text{Mg}_{1-\xi}^{2+}, \text{Fe}_{1+\xi}^{3+}]\text{O}^{2-}$. Observa-se que o parâmetro de inversão está no intervalo $0 \leq (1 - \xi) \leq 1$, sendo que para $\xi = 1$ temos espinélio direto e para $\xi = 0$ temos o espinélio inverso. Este parâmetro varia de acordo com as condições de preparação da amostra, o que influencia diretamente a magnetização resultante. Dentre estas condições, podemos citar a temperatura de tratamento como sendo um dos fatores mais importantes na redistribuição dos átomos nos sítios e mudança no ordenamento magnético [93]. Muitos pesquisadores estudaram o comportamento deste parâmetro de inversão e dentre eles podemos citar Folly [85] e Levy [94], os quais mostraram que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico no intervalo de 700 -

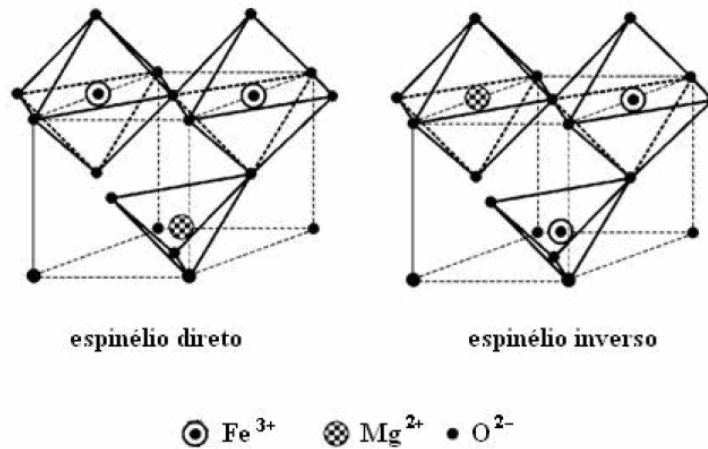


Figura 4 – Representação de dois fragmentos de célula unitária de ferrita apresentando duas possibilidades de arranjo dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos. Adaptada da Ref. [85].

900 °C, o momento magnético total e o parâmetro ξ também aumentam.

As nanopartículas de magnesioferrita precipitadas em matriz de magnesiowüstita apresentam um crescimento coerente com a matriz [95] e assumem forma de pequenos octaedros, os quais possuem as diagonais paralelas as direções $\langle 100 \rangle$ da matriz. Este sistema possui anisotropia magnetocristalina cúbica, com os eixos de difícil magnetização paralelos as direções $\langle 111 \rangle$ e de fácil magnetização paralelos as direções $\langle 100 \rangle$ [96].

A seguir, descrevemos a forma de preparação das amostras estudadas nesta tese. Posteriormente, apresentamos as técnicas de caracterização estrutural. Via difração de raios X, avaliamos o perfil de cristalografia e o tamanho e densidade das nanopartículas. Via microscopia eletrônica de transmissão, caracterizamos a estrutura e a morfologia das nanopartículas. Por fim, o comportamento magnético em função do campo e da temperatura foram obtidos experimentalmente utilizando um magnetômetro SQUID.

4.1 Preparação das amostras

As amostras monocristalinas de MgFe_2O_4 foram preparadas via precipitação em solução sólida de forma coerente com a matriz $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$. Para a preparação da matriz, partiu-se de um monocristal precursor de óxido de magnésio (MgO) (*Materials Research Corporation, Orangeburg, New York*, com 99,95 % de pureza), envolvido em uma mistura de pó de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ contendo 2.2 mol.% Fe, e prensados em forma de uma pastilha. Posteriormente, esta pastilha foi tratada termicamente à 1400 °C durante duas semanas. Em seguida, o cristal de MgO foi retirado da pastilha e lavado em água destilada. As etapas de preparação das amostras descritas até o momento foram realizadas por Tessaleno Devezas no Instituto Militar de Engenharia sob orientação do Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi [86]. Afim de homogeneizar a concentração de ferro neste monocristal e obter definitivamente a matriz de $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$, realizamos um novo tratamento térmico do mesmo à 1400 °C durante 24 horas, sendo o material submetido a um resfriamento rápido (*quenching*) em água destilada à temperatura ambiente. Após a realização destas etapas, o monocristal obtido foi clivado em diferentes pedaços. Posteriormente, cada pedaço foi tratado termicamente para promover o crescimento das nanopartículas de MgFe_2O_4 em diferentes tempos e temperaturas. Na Figura 5 apresentamos um organograma descrevendo de maneira simplificada a sequência do processo de preparação das amostras precursoras estudadas nesta tese.

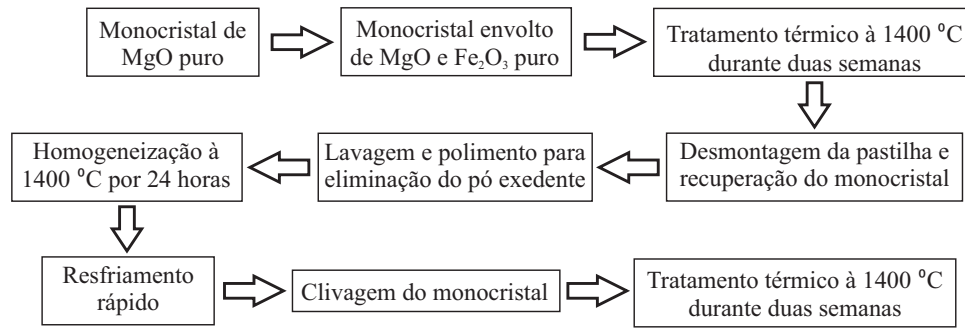


Figura 5 – Descrição do processo de preparação das amostras de MgFe_2O_4 em matriz de $[\text{Mg;Fe}]\text{O}$.

4.2 Métodos experimentais

As seguintes técnicas de caracterização estrutural aqui descritas foram utilizadas como suporte para análises das medidas magnéticas:

Difração de Raios X (DRX): Os difratogramas de raios X, ou, padrões de difração, foram obtidos no Laboratório Multiusuários do Polo de Novos Materiais (Multilab) da UFS, utilizando um difratômetro *Rigaku DMAX-100* equipado com um monocromador. As medidas foram realizadas com o equipamento configurado na geometria Bragg-Brentano utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ configurado tipicamente de $\theta - \theta$. As medidas foram realizadas no intervalo de varredura de $25-85^\circ$ no modo contínuo com passo de 0.008° , velocidade de varredura de $0.25^\circ/\text{min.}$, e tensão de 40 kV e corrente de 40 mA aplicados. As fases cristalinas dos difratogramas foram identificadas utilizando o software *X'Pert HighScore Plus* da *PANalytical* associado ao banco de dados PDF-2 do *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Realizamos ajustes dos dados experimentais dos difratogramas utilizando o software *DBWSTools 2.317* [44, 45] e estimamos o diâmetro médio das partículas através do uso da equação de Scherrer [97].

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): As imagens de TEM e de difração de elétrons foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis-SC, utilizando um microscópio eletrônico JEOL JEM-1010 de 100 keV. As medidas foram coordenadas por Dr. André Avelino Pasa. Realizamos a identificação das fases cristalinas do MgO e do MgFe_2O_4 e distâncias interplanares do MgFe_2O_4 através das medidas de difração de elétrons em uma área selecionada (SAED).

Magnetização $M(H, T)$: As medidas de magnetização foram obtidas no Laboratório de Magnetismo da UFS, utilizando um magnetômetro MPMS-XL *Evercool* da *Quantum Design* equipado com sensor SQUID *superconducting quantum interference device*. Este equipamento tem como principal característica as altas sensibilidades e resoluções que permitem medidas magnéticas da ordem de 10^{-7} emu, num intervalo de temperaturas de 1.8–400 K e campos de até 7 T. As curvas de histerese $M(H)$ foram obtidas com a aplicação do campo magnético variando de -2–2 Tesla com passo alto em altos campos e passo baixo em campos próximos a 0 T para obter os valores de magnetização remanente e coercividade com maior precisão. Estes valores de campos máximos foram escolhidos devido a magnetização ter comportamento linear nestes extremos e a curva de histerese estar entre estes intervalos. As curvas de magnetização $M(T)$ foram obtidas nos modos usuais de *Zero-Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). No modo ZFC, as amostras foram esfriadas até 2 K a campo zero, sendo aplicado em seguida um campo de 100 Oe, de forma que a magnetização foi medida elevando-se a temperatura até que sua variação com a temperatura fosse suficientemente pequena. No modo FC, as amostras foram esfriadas até 2 K sob 100 Oe de campo aplicado e, novamente, a magnetização foi então medida elevando-se a temperatura até que sua variação com a temperatura fosse suficientemente pequena. Com as medidas de $M(T)$ obtivemos o comportamento das amostras na mudança do regime bloqueado para o regime desbloqueado.

Capítulo 5

Resultados experimentais, de modelagem e discussão

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados parcialmente na Ref. [52] e, em colaboração com outros autores, a metodologia de modelagem fenomenológica apresentada na seção 3.3 foi aplicada no estudo do comportamento magnético de um sistema de nanopartículas de CoFe_2O_4 [53].

As medidas de DRX e TEM foram realizadas em pequenas porções de pó obtido por moagem de cada amostra monocristalina. Observando-se os resultados de DRX obtidos em temperatura ambiente nas Figuras 6 e 7, é possível identificar em todas as amostras a fase cúbica do MgO (grupo espacial: $fm-3m$), que é a mesma da magnesiowüstita, uma vez que se trata de uma solução sólida substitucional e muito diluída, bem como, a presença dos picos atribuídos à fase magnesioferrita (Fe_3O_4). Nenhuma outra fase foi observada.

Como mencionado no parágrafo anterior, na formação das amostras ocorre um processo substitucional, com o Fe^{+3} ocupando o lugar do Mg^{+2} em alguns sítios da matriz. Além disso, para cada par de Fe^{+3} surge uma lacuna deixada por um Mg^{+2} de forma a manter o cristal eletricamente neutro, o que dá origem a um defeito cristalino do tipo Fe^{+3} - lacuna - Fe^{+3} .

As análises das medidas de DRX indicam que o método de nucleação e crescimento das nanopartículas de MgFe_2O_4 utilizado neste trabalho foi empregado com sucesso para temperaturas de tratamento térmico superiores a 600 °C. Observa-se que existe uma dependência com a temperatura de tratamento térmico evidente para o início da formação das partículas. Também foi possível observar uma dependência com

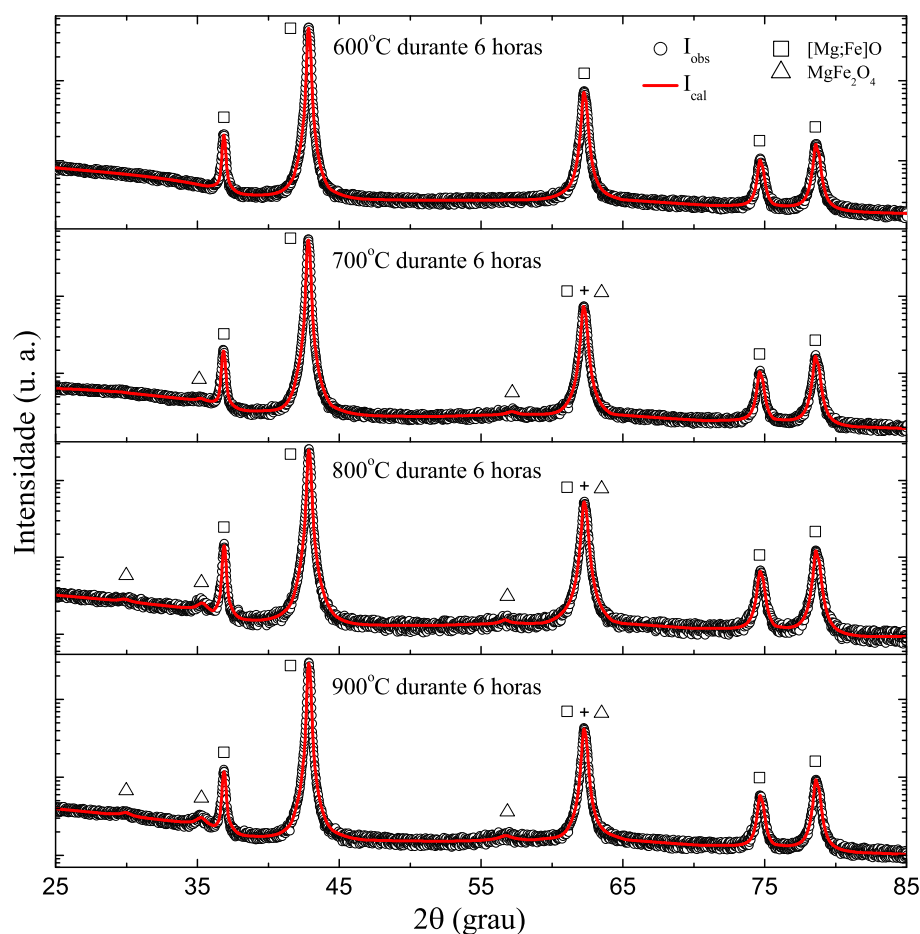


Figura 6 – Difratomogramas de raios X das amostras tratadas termicamente durante 6 horas em quatro diferentes temperaturas com os respectivos ajustes utilizando o método Rietveld.

o tempo de tratamento.

A intensidade e o número de picos nos padrões de DRX evidenciam que a temperatura de tratamento térmico representa maior eficiência no processo de precipitação das nanopartículas de MgFe_2O_4 do que o tempo de tratamento térmico.

Os resultados das análises de DRX estão de acordo com os padrões PDF-01-077-2179 para a matriz, e PDF-01-073-2410 para a MgFe_2O_4 . Estes padrões foram utilizados como estimativas iniciais nos ajustes dos difratogramas por meio do uso do método de refinamento Rietveld. Os resultados experimentais e calculados no refinamento são mostrados nas Figuras 6 e 7, que indicam o início da formação da fase MgFe_2O_4 a partir de 600 °C. No entanto, para as amostras tratadas a 400 e 500 °C, os difratogramas obtidos foram semelhantes aos das amostras tratadas a 600 °C, indicando energia térmica insuficiente para propiciar a formação da nova fase cristalina MgFe_2O_4 .

Os resultados encontrados nos cálculos apresentaram estrutura cúbica para as duas

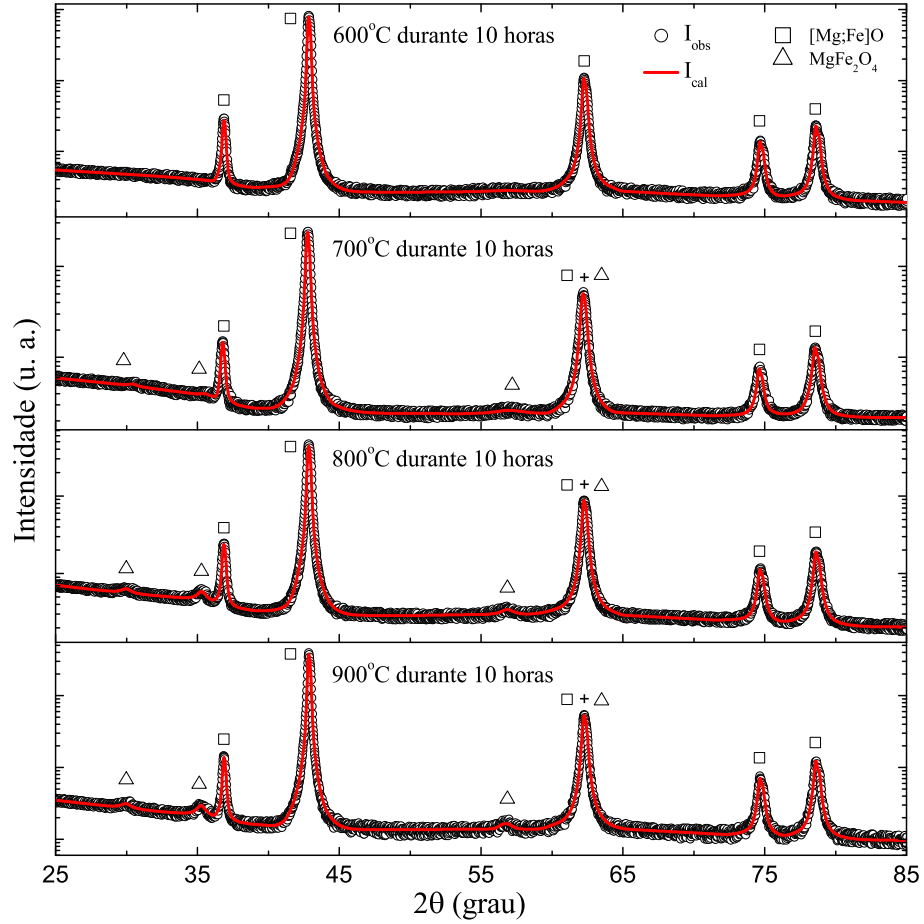


Figura 7 – Difratomogramas de raios X das amostras tratadas termicamente durante 10 horas em quatro diferentes temperaturas com seus respectivos ajustes utilizando o método Rietveld.

fases encontradas, com grupo espacial $fm-3m$, concordando com os padrões iniciais, com os parâmetros de redes $a = b = c$ apresentados na Tabela 1. Para a $MgFe_2O_4$, os valores encontrados são compatíveis com os parâmetros registrados na literatura, inclusive comparando as condições de tratamento térmico, apesar do processo de obtenção ser diferente [98]. Os tamanhos médios de partículas encontrados a partir dos ajustes também são descritos na Tabela 1, os quais foram estimados com uso da equação de Scherrer. Observa-se que o tempo de tratamento não influencia no início da formação das nanopartículas de magnesioferrita mas é importante no seu crescimento, tornando maiores as partículas tratadas por tempos mais elevados.

A Figura 8 apresenta mais detalhes referentes à formação das nanopartículas de $MgFe_2O_4$. Utilizando a relação de Scherrer nos picos referentes aos planos (220), (311), (511), e (440) da $MgFe_2O_4$ que ocorreram nos ângulos $2\theta \approx 30.15^\circ$, 35.51° , 57.09° e 62.69° respectivamente, os tamanhos médios das partículas foram estimados. Para estes, foram

Tabela 1 – Valores dos tamanhos médios dos cristalitos de MgFe_2O_4 em matriz de $[\text{Mg};\text{Fe}]\text{O}$ obtidas em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico e seus respectivos parâmetros de rede.

T_R (°C)	Tamanho dos Cristalitos (nm)		Parâmetro de rede (Å) [Mg;Fe]O - MgFe_2O_4	
	6 horas	10 horas	6 horas	10 horas
400	#	#	4.2079(2) - #	4.2023(2) - #
500	#	#	4.2090(1) - #	4.2150(1) - #
600	#	#	4.2091(1) - #	4.2120(2) - #
700	9.1(5)	12.0(6)	4.2094(2) - 7.9940(1)	4.2148(2) - 8.4510(2)
800	11.8(6)	12.6(7)	4.2098(2) - 8.2280(5)	4.2100(1) - 8.4521(2)
900	12.4(6)	13.8(7)	4.2096(2) - 8.4642(1)	4.2101(2) - 8.4835(1)

encontrados os valores 9.1(5) e 11.8(6) nm, e densidade de 4.31(13) e 4.77(11) g/cm^3 , para as amostras (I) e (II) apresentadas na Figura 8, respectivamente. Estas estimativas iniciais de tamanhos médios de partículas e suas respectivas densidades são especialmente importantes nos cálculos empregados na modelagem fenomenológica do comportamento magnético do sistema.

A Figura 9 mostra medidas de TEM para as amostras tratadas termicamente a 700

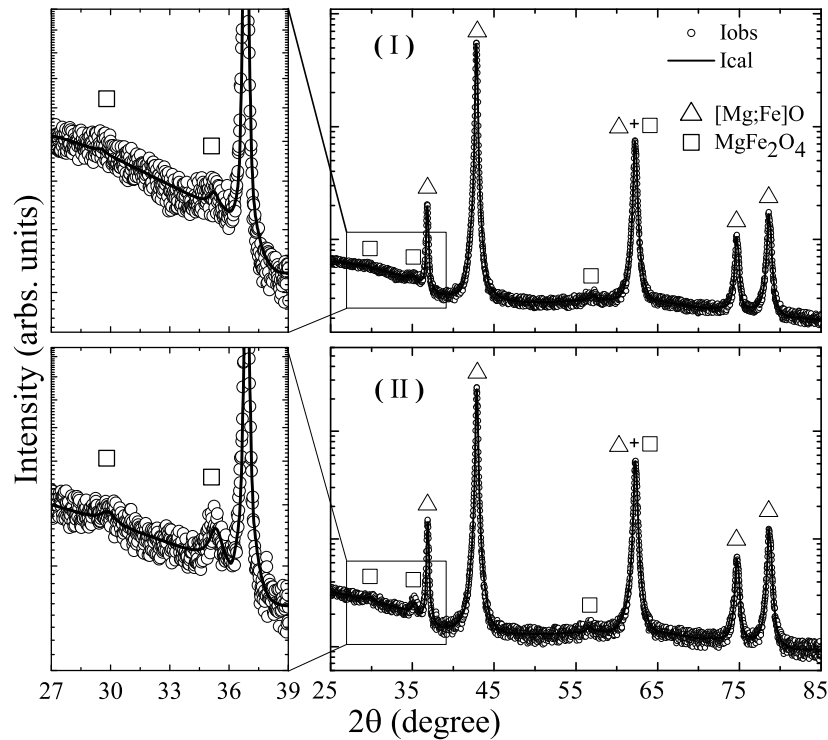


Figura 8 – Difratograma de raios X, os círculos representam dados experimentais e a linha sólida os ajustes obtidos via método Rietveld. Amostras (I) e (II) foram tratadas a 700 e 800 °C, respectivamente, por 6 horas. Fonte: [52].

e 800 °C por 6 horas. Ao lado são apresentados os padrões SAED correspondentes para as mesmas amostras. As fases cristalinas do MgO e da MgFe_2O_4 foram identificadas considerando a geometria cúbica de face centrada (CFC). Na Figura 9(a) é mostrada a nanopartícula para a qual o SAED foi obtido e os pontos são associados com a fase MgO. Para a amostra tratada a 800 °C [Fig. 9(b)], o padrão SAED também foi obtido e os anéis de difração correspondentes às distâncias interplanares (d_{hkl}) dos planos (111), (220), (400), e (331) da MgFe_2O_4 foram identificados. As fases encontradas em ambos os padrões SAED estão em concordância com os picos indexados nos difratogramas apresentados na Figura 8. Além disso, os espaçamentos d_{hkl} obtidos a partir dos padrões SAED coincidem com os dados dos padrões (CIF:1000053 e 9001484). Para a amostra tratada a 800 °C, as manchas que se encontra perto da origem (000), medindo cerca de 5.85 Å, não correspondem às fases do MgO ou MgFe_2O_4 .

As medidas de magnetização em função do campo, $M(H)$, foram realizadas no intervalo de campo aplicado de $-1 < H < 1$ kOe, em temperaturas que variaram no intervalo de 2 a 24 K, conforme a necessidade do sistema. As medidas de $M(H)$ das amostras tratadas

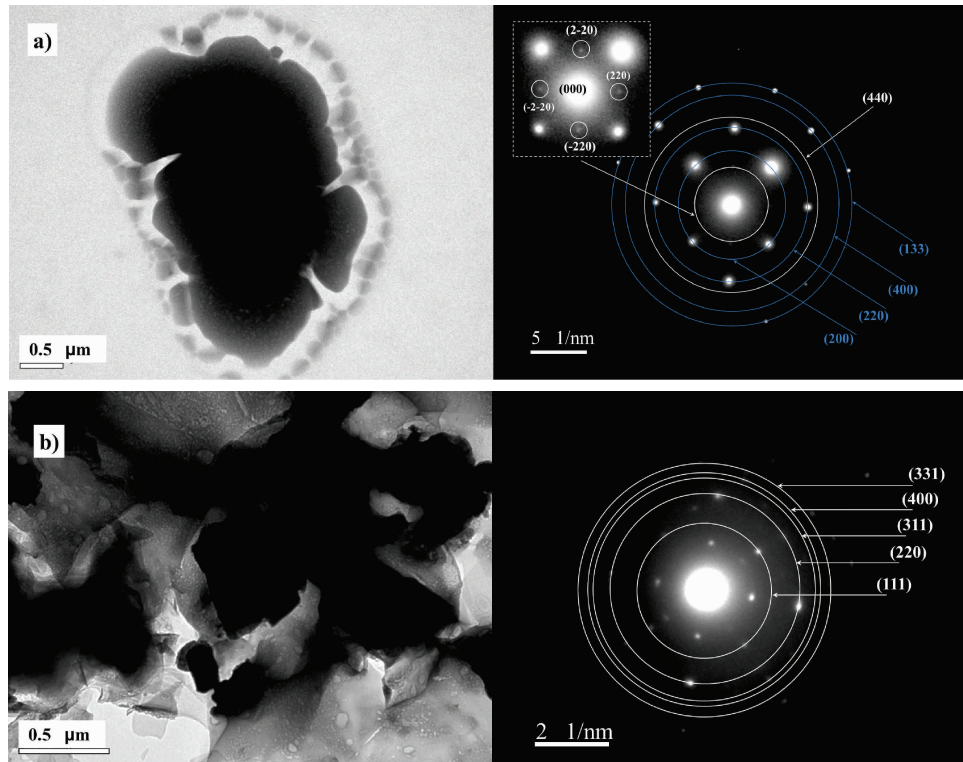


Figura 9 – Imagens de TEM com padrões SAED correspondentes. (a) amostra tratada a 700 °C com padrão SAED apresentando o MgO indexado (círculo azul na versão eletrônica e cinza na versão impressa) e MgFe_2O_4 (círculo branco). (b) amostra tratada a 800 °C.

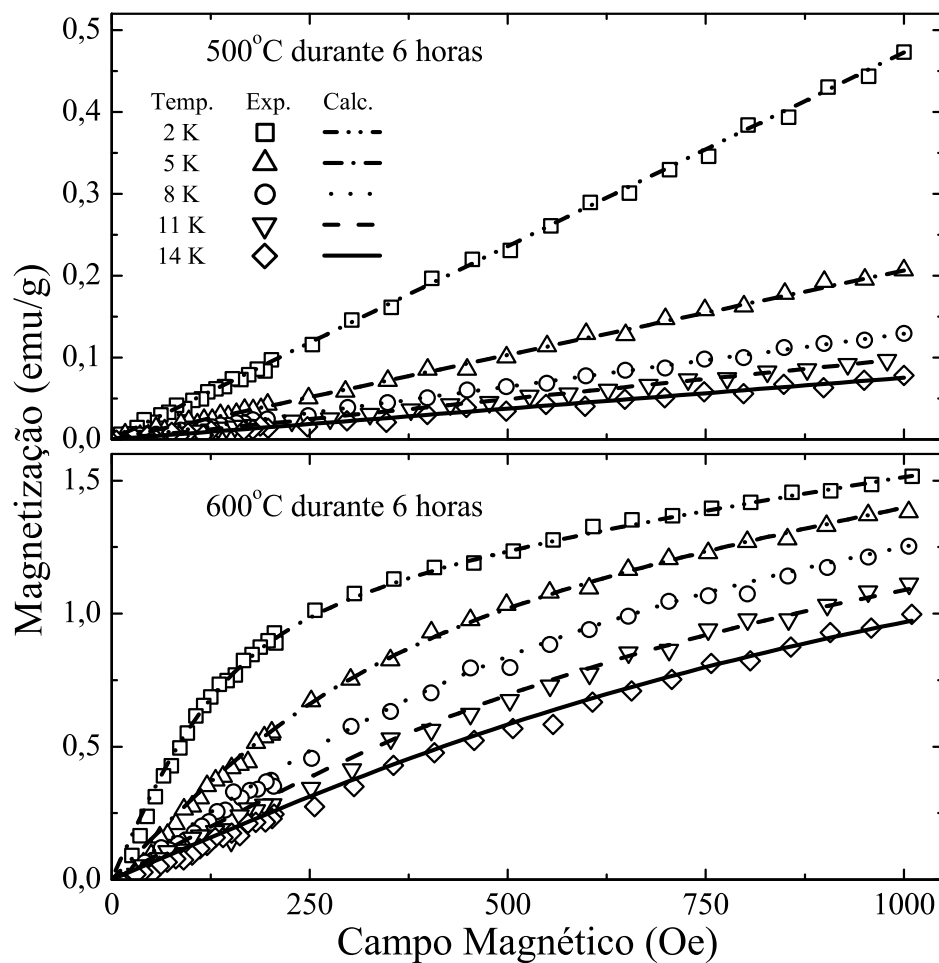


Figura 10 – Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos em diferentes temperaturas para amostras tratadas a 500 e 600 °C durante 6 horas e suas respectivas curvas simuladas.

em 500 e 600 °C durante 6 horas e suas respectivas curvas via modelagem computacional (apresentada na seção 3.2) são mostradas na Figura 10. Vale salientar que as amostras tratadas em temperaturas menores tiveram comportamentos semelhantes à amostra tratada em 500 °C (comportamento aproximadamente linear) e as amostras tratadas nesta mesma temperatura durante 10 horas também tiveram comportamento similar ao mostrado na Figura 10 para a amostra tratada a 500 °C.

Para realizar os cálculos referentes a esse sistema, consideramos apenas a presença de Fe^{+3} com contribuição de momento magnético de $5/2$ (J_1) e $g=2$.

Os resultados apresentados na Tabela 2 para os ajustes apresentados na Figura 10 mostram que, para amostras tratadas a temperaturas abaixo de 600 °C, as contribuições dos momentos magnéticos nas curvas $M(H)$ podem ser unicamente atribuídas aos cátions de ferro inserido na matriz de MgO , visto que as curvas de magnetização apresentam respostas praticamente lineares ao campo aplicado. Isso mostra que não ocorre formação de

Tabela 2 – Melhores valores obtidos para os parâmetros de ajuste das curvas de magnetização em função do campo. Amostras tratadas termicamente a 500 e 600 °C durante 6 horas.

T_M (K)	500 °C durante 6 horas			600 °C durante 6 horas				
	N_1	W	R^2	N_1	N_2	J_2	W	R^2
2	1.30×10^{20}	1	0.999	7.52×10^{20}	3.14×10^{17}	237	0.15	0.998
5	1.42×10^{20}	1	0.998	8.20×10^{20}	3.58×10^{17}	266	0.38	0.997
8	1.41×10^{20}	1	0.999	9.73×10^{20}	3.96×10^{17}	264	0.41	0.998
11	1.49×10^{20}	1	0.999	9.95×10^{20}	3.69×10^{17}	300	0.49	0.997
14	1.45×10^{20}	1	0.993	9.99×10^{20}	3.98×10^{17}	295	0.51	0.998

nanopartículas de MgFe_2O_4 em temperaturas de tratamento abaixo de 600 °C, resultado que confirma as análises de DRX.

Para amostras tratadas termicamente a 600 °C, os resultados de magnetização em função do campo mostram um comportamento típico superparamagnético. Isso pode ser um indicativo do início da formação das partículas de MgFe_2O_4 . Entretanto, as curvas de magnetização não saturam, fato que pode ser explicado pela existência de íons de Fe distribuídos aleatoriamente que não participam da formação das partículas de MgFe_2O_4 , além de não possuir qualquer remanência mesmo a temperaturas muito baixas.

Os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes das curvas de $M(H)$, apresentados na Tabela 2, mostram a existência das contribuições, tanto de íons paramagnéticos, quando de partículas superparamagnéticas. Isso é percebido observando-se que a segunda parte da Equação 3.3 torna-se considerável devido ao fator de ponderação W ser menor que 1. Os valores encontrados para J_2 correspondem aos esperados para um sistema com momentos magnéticos muito superiores aos observados no caso de íons isolados de Fe. Observa-se que o fator de ponderação, W , aumenta consideravelmente com a elevação da temperatura de medição, fato que pressupõe um desbloqueio considerável, favorecendo a ocorrência do comportamento paramagnético. Além disso, os coeficientes de determinação, R^2 , apresentaram resultados satisfatórios.

O suposto início de nucleação e crescimento das partículas superparamagnéticas de MgFe_2O_4 na temperatura de 600 °C pode ser evidenciado pelo arranjo de íons de Fe altamente interagentes entre si, visto que o melhor valor de parâmetro para o momento magnético total (representado por J_2) assumiu um valor muito elevado, como foi discutido anteriormente. No entanto, essa nova fase não chegou a ser visível nos resultados de DRX.

Outra discussão pertinente pode ser levantada se considerarmos que a temperatura de

2 K pode não ser baixa o suficiente para que a histerese magnética apareça na respectiva curva $M(H)$. Logo, devido ao baixo teor de Fe inserido na matriz e ao ruído das medidas de DRX, pode ter sido impossibilitada a visualização desta fase nos difratogramas. Além disso, o tamanho extremamente pequeno das partículas de magnesioferrita que se formam a 600 °C pode talvez impossibilitar a discriminação desta fase por meio das técnicas utilizadas.

Na Figura 11 são apresentados os dados de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC), medidos sob campo magnético constante de 100 Oe, referentes às amostras tratadas termicamente a 600 °C durante 6 e 10 horas. Neste caso, as discussões acima apresentadas podem ser corroboradas pela pequena diferença entre as curvas FC e ZFC na faixa de temperaturas estudadas. Essa pequena diferença, que ocorreu apenas em temperaturas inferiores a 3 K, não foi suficiente para possibilitar a determinação das distribuições de temperatura de bloqueio, visto que não foi possível observar o máximo da derivada da diferença (FC – ZFC) em relação à temperatura.

Para as amostras tratadas a 700 °C, as curvas de $M(H)$ apresentaram histerese magnética nas temperaturas de medição mais baixas, como pode ser visto na Figura 12. A maior temperatura de medição apresentada para cada tempo de tratamento (6 e 10 horas), é relacionada com a temperatura de bloqueio, acima da qual, o laço de histerese desaparece,

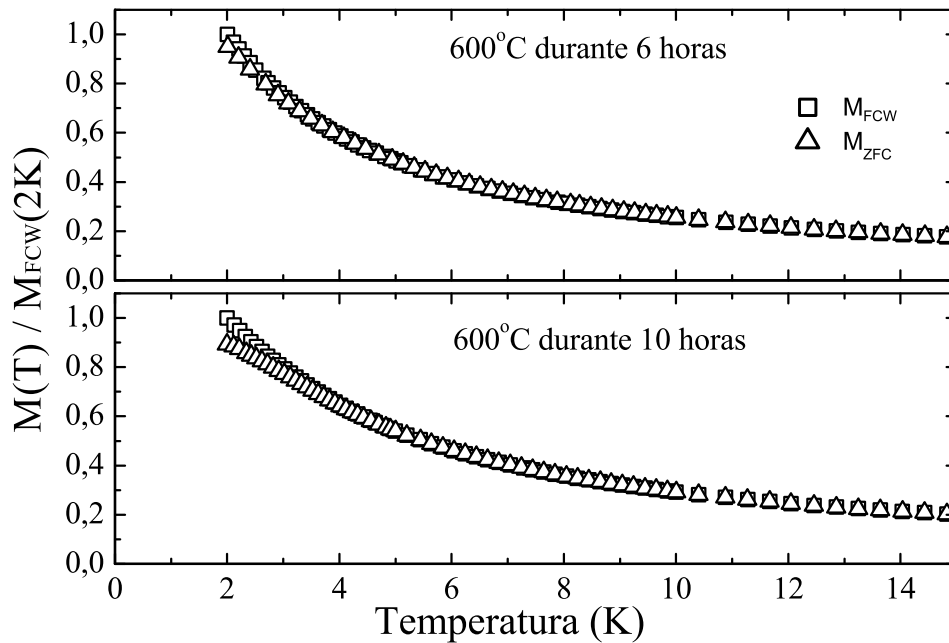


Figura 11 – Medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado constante de 100 Oe para as amostras tratadas a 600 °C durante 6 e 10 horas.

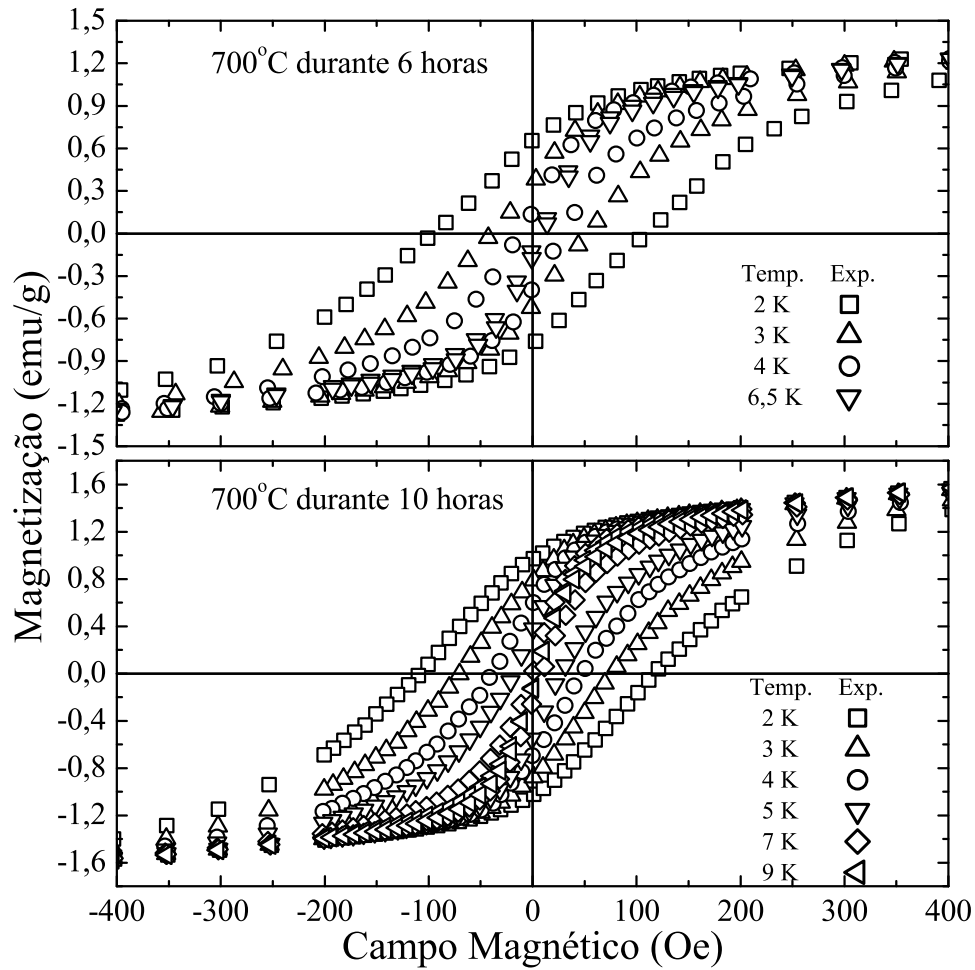


Figura 12 – Medidas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas para amostras tratadas a 700 °C durante 6 horas .

dando início ao regime superparamagnético desbloqueado. Além disso, devido à existência de uma distribuição de tamanhos de partículas, o sistema não apresenta, na realidade, uma única temperatura de bloqueio e sim uma distribuição de temperaturas de bloqueio, tal como discutido em seções anteriores.

A magnetização remanente aumenta com a elevação do tempo de tratamento térmico das amostras, considerando que a medição de $M(H)$ tenham sido executadas na mesma temperatura. Isso pode ser considerado uma possível evidência de que o parâmetro de inversão diminui à medida que o tempo de tratamento aumenta, consequentemente, o ordenamento magnético se torna mais elevado. Outros trabalhos revelaram esse comportamento apenas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, considerando a faixa de temperatura estudada, 700 - 900 °C, como discutido em seções anteriores. Entretanto, parece realmente haver uma pequena influência do tempo de tratamento térmico das amostras.

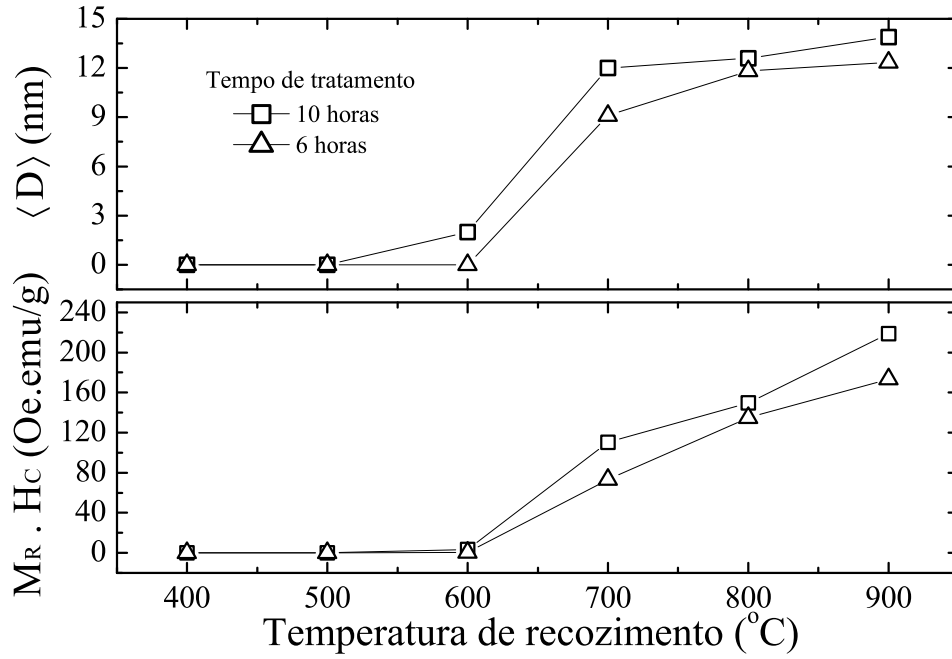


Figura 13 – Diâmetro médio das nanopartículas de MgFe_2O_4 e o produto $M_R \cdot H_C$ (2 K) em função da temperatura de tratamento térmico.

O produto $M_R \cdot H_C$ em função da temperatura de tratamento térmico, para medições de $M(H)$ a 2 K (regime superparamagnético bloqueado), apresentou comportamento semelhante ao crescimento das nanopartículas de MgFe_2O_4 observado a partir dos ajustes dos dados de DRX pelo método de refinamento Rietveld. Esta comparação pode ser feita visualmente na Figura 13, onde o crescimento da nova fase é evidenciado pelo aumento do diâmetro médio das nanopartículas $\langle D \rangle$, tanto em função do tempo, quanto em função da temperatura de tratamento térmico.

Como mostrado nas Figuras 14(I) e 15(I), as amostras tratadas a 700 °C durante 6 e 10 horas apresentaram diferenças consideráveis entre as curvas FC e ZFC medidas em campo constante de 100 Oe, o que possibilitou a determinação de suas distribuições de temperatura de bloqueio. A partir destes resultados e dos campos coercivos obtidos a partir das curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas de medição, aplicamos o método descrito na seção 3.4 para avaliar as curvas de campo coercivo e os melhores parâmetros de ajustes, os quais são apresentados na Tabela 3.

Os ajustes das $f(T_B)$ obtidas na etapa 2 da implementação do método descrito na seção 3.4, são mostrados nas Figuras 14(II) e 15(II), sendo os valores dos parâmetros mostrados na Tabela 3. Os R^2 evidenciaram pouca diferença entre as curvas ajustadas e os dados experimentais, apesar da oscilação dos dados experimentais causarem gran-

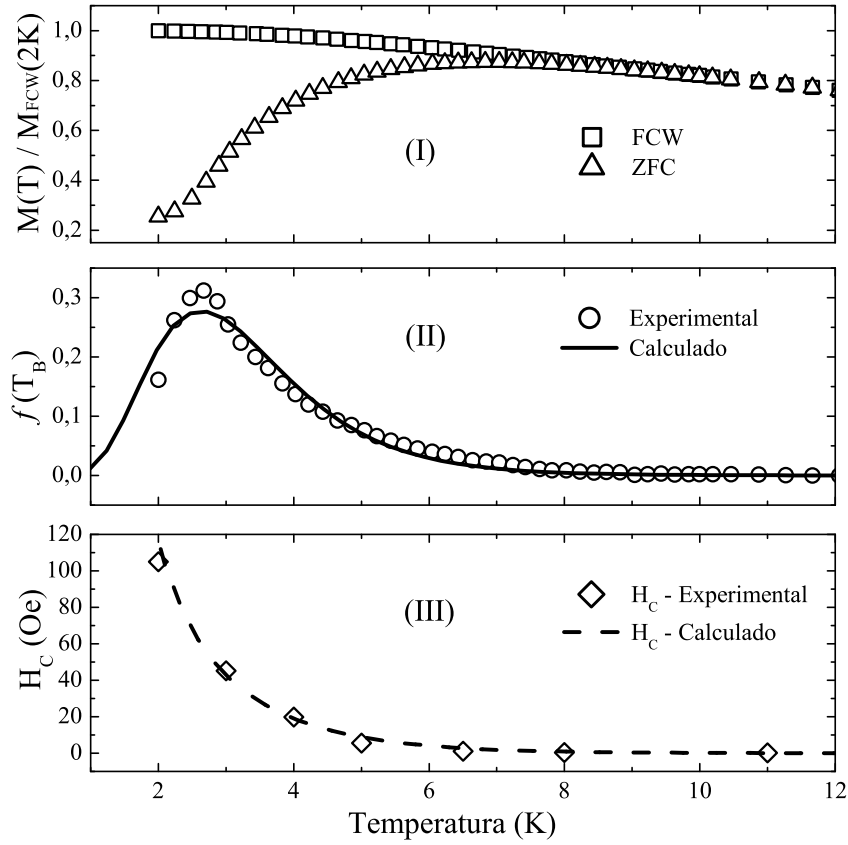


Figura 14 – Propriedades magnéticas da amostra tratada a 700 °C durante 6 horas. (I) Curvas FC e ZFC sob campo magnético constante de 100 Oe medidas no intervalo de temperatura de 2 a 12 K . (II) Distribuição experimental e calculada de $f(T_B)$. (III) Campo coercivo, experimental e calculado, em função da temperatura.

des variações inesperadas nas distribuições $f(T_B)$, em virtude destas serem obtidas por derivação. A temperatura de bloqueio média do sistema aumentou com a elevação do tempo de tratamento térmico de forma compatível com o crescimento das nanopartículas de $MgFe_2O_4$, tal como discutido anteriormente.

Tabela 3 – Melhores valores de parâmetros obtidos nos ajustes das curvas de $f(T_B)$ e H_C em função da temperatura para as amostras tratadas a 700 °C durante 6 e 10 horas representadas graficamente nas Figuras 14 e 15.

Parâmetros	6 horas	10 horas
λ	0.76	0.84
σ	0.38	0.44
$\langle T_B \rangle$ (K)	3.06	0.38
R^2 do $f(T_B)$	0.97	0.99
M_S (emu/g)	1.31	1.86
K_{an} (erg/cm ³)	526	890
C emuK/Oecm ³	1×10^{-6}	1×10^{-6}
R^2 do H_C	0.99	0.99

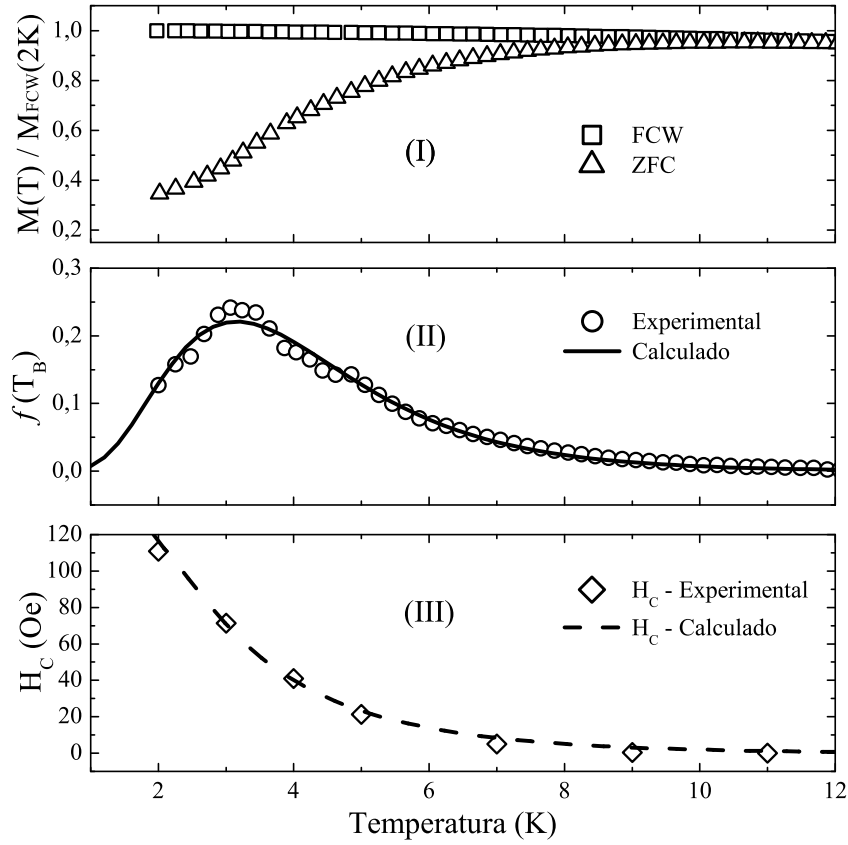


Figura 15 – Propriedades magnéticas da amostrara tratada a 700 °C durante 10 horas. (I) Curvas FC e ZFC sob campo magnético constante de 100 Oe com variação de temperatura de 2 - 12 K . (II) Distribuição experimental e calculada de $f(T_B)$. (III) Dependência da temperatura no campo coercivo, experimental e calculado.

As Figuras 14(III) e 15(III) são apresentadas as curvas de campo coercivo em função da temperatura, sendo os valores dos parâmetros obtidos das respectivas simulações computacionais, mostrados na Tabela 3. Observa-se que a diferença entre os dados experimentais de campo coercivo e a curva teórica simulada é pequena (como confirmam os valores de R^2). Em relação aos parâmetros encontrados nestas simulações, tenderam a apresentar um suave aumento com o tempo de tratamento térmico das amostras, a magnetização de saturação e a constante de anisotropia magnética. Para os dois tempos de tratamento térmico, a constante de Curie observada foi nula, fato que salienta a falta de contribuição paramagnética de íons de Fe livres na matriz. Além disso, o tempo não se mostrou um fator crítico na formação e no crescimento das nanopartículas de $MgFe_2O_4$.

Em virtude dos resultados das análises até então realizadas, passamos a concentrar nossa atenção na análise do comportamento magnético de amostras tratadas termicamente em temperaturas diferentes. Na Figura 16, são apresentados os resultados, experimentais e simulados, das amostras tratadas a 700 e 800 °C durante 6 horas.

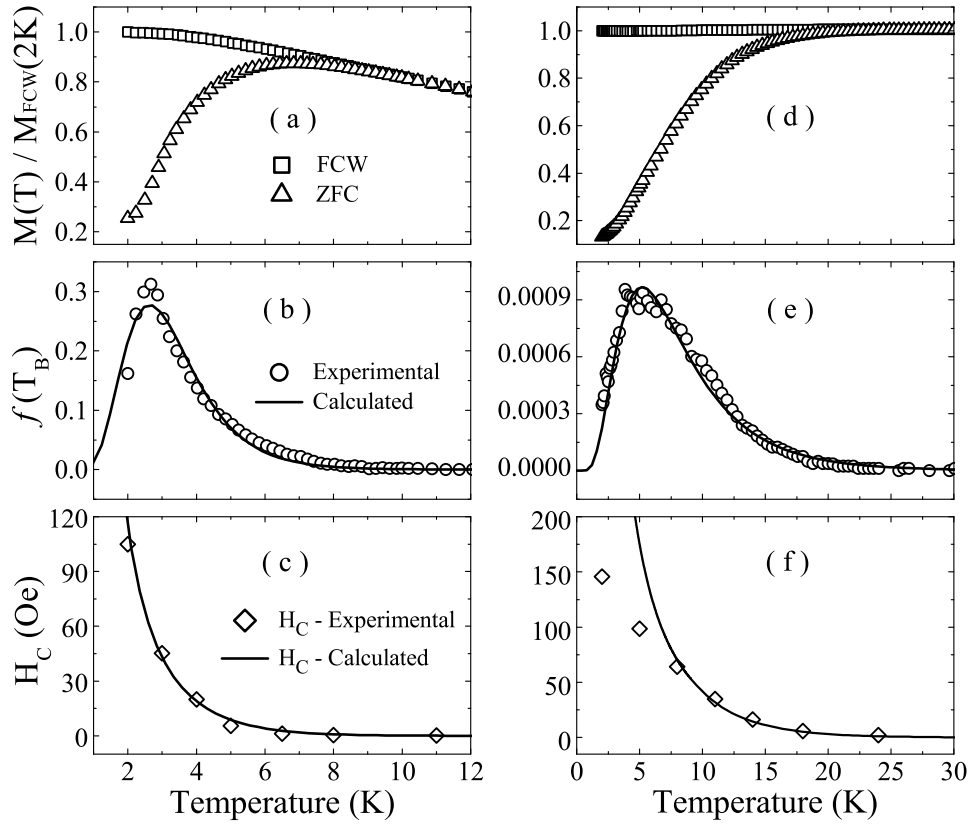


Figura 16 – Propriedades magnéticas e respectivos modelamentos fenomenológicos. (a) e (d) apresentam as curvas ZFC e FC, respectivamente, (b) e (e) apresentam a distribuição $f(T_B)$, e (c) e (f) apresentam o campo coercivo em função da temperatura. A coluna da esquerda se referem a amostra tratada termicamente a 700 °C e a da direita se refere a amostra tratada a 800 °C. Fonte: [52]

Nas Figuras 16(a) e 16(d), observa-se curvas FC-ZFC de magnetização que mostram um comportamento superparamagnético com temperatura de bloqueio variando devido às diferentes distribuições de tamanho de partículas envolvidas. Utilizamos o método descrito na seção 3.4 para a avaliar curvas de campo coercivo em função da temperatura com $\alpha=1$, pois, devido à iso-orientação, todas as partículas de magnetita apresentam seus eixos de magnetização fácil alinhados na mesma direção [12, 13].

Ao analisar $f(T_B)$ na Figuras 16(b) e 16(e), verifica-se claramente que a barreira de energia de anisotropia é menor para a amostra tratada termicamente a uma temperatura mais baixa. Isto pode ser associado a um tamanho médio de partícula menor, portanto, concordando com os resultados de DRX. Na faixa de 8 a 13 K [Figura 16(e)], a barreira de anisotropia é ligeiramente acima do linha calculada, o que pode estar relacionado com o crescimento de algumas partículas. Na Figura 16(c) é possível observar que a curva simulada de campo coercivo apresenta uma excelente concordância com os dados

Tabela 4 – Melhores parâmetros de ajuste das curvas de magnetização em função do campo para as amostras tratadas a 700 °C e 800 °C durante 6 horas, representadas graficamente na Figura 17.

Parâmetros	700 °C	800 °C
δ	1.33	3.20
ν_o (nm ³)	394	617
M_S (emu/cm ³)	5.59	8.19
χ_{pm}	1×10^{-3}	2.5×10^{-4}
R^2	0.99	‡

experimentais. Por outro lado, para a amostra tratada a 800 °C, existe uma considerável discordância entre os resultados experimentais e a curva simulada, evidenciando a falha do modelo em baixa temperaturas. Isto pode estar relacionado com a possível ocorrência concomitante de partículas multidomínio e monodomínio na amostra [28]. Na modelagem computacional realizada nestes casos, os parâmetros obtidos para a amostra tratada a 700 °C já foram apresentados na Tabela 3 e, para a amostra tratada a 800 °C são: $\lambda=0.008$, $\sigma=0.54$, $\langle T_B \rangle=6.84$ K, $M_S=1.41$ emu/g, $K_{an}=970$ erg/cm³, $C = 2 \times 10^{-7}$ e $R^2=0.99$.

Esses resultados indicam o crescimento do tamanho médio de partícula, devido à agregação de íons livres de Fe. Além disso, o aumento na K_{an} e M_S indicam uma possível formação de partículas de multidomínio magnético.

Posteriormente, utilizamos o procedimento descrito na seção 3.3 para encontrar as curvas de magnetização em função do campo e seus respectivos parâmetros, partindo do pressuposto da existência apenas de partículas magnéticas monodomínio. Neste processo, utilizamos para a constante de Boltzmann o valor $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/K, sendo a temperatura de medição fixada em 11 K no caso da amostra tratada a 700 °C e 24 K no caso da amostra tratada a 800 °C, pois não encontramos qualquer histerese magnética nestas condições. Os valores de ν_o foram estimados inicialmente a partir dos ajustes dos padrões de DRX e os valores de M_S foram estimados a partir dos dados experimentais de magnetização. Tanto os resultados das medidas experimentais quanto os obtidos por simulação são apresentados na Figura 17 e os respectivos valores dos parâmetros obtidos nas simulações, são mostrados na Tabela 4.

Os resultados para as amostras tratadas a 700 °C foram aceitáveis considerando a compatibilidade entre dados experimentais e calculados. No que diz respeito aos valores dos parâmetros obtidos nas simulações, o volume médio das partículas e a magnetização de saturação são, respectivamente, compatíveis com o diâmetro médio encontrado por DRX

e com o valor ótimo da magnetização de saturação obtido na simulação computacional do campo coercivo em função da temperatura.

Comparando estes resultados com os encontrados na Ref. [50], pode-se observar que o tamanho de partícula apresentou a mesma ordem de grandeza. No entanto, nesta tese juntamos duas técnicas diferentes, sendo uma de caráter estrutural (via medidas de DRX) e a outra embasada em análises do comportamento magnético (utilizando medidas de $M(T)$ e $M(H)$), para que pudéssemos também estimar R^2 e, com uma melhor de precisão, obter os referidos parâmetros. Além disso, Deraz e Alarifi [99] obtiveram, via DRX, tamanhos de cristalitos de 8 nm e 10 nm para amostras tratadas a 700 °C e 800 °C, com correspondentes valores de magnetização de saturação de 0.404 emu/g e 4,463 emu/g, respectivamente. Considerando o tamanho das nanopartículas obtidas nesta tese, o parâmetro magnetização de saturação encontra-se dentro do intervalo esperado. No entanto, os resultados da Ref. [99] foram alcançados apenas na observação experimental da saturação magnética em altos valores de campo magnético aplicado (superiores a 2500 Oe), sem considerar a existência de outras fases magnéticas. Já no presente trabalho, foram otimizados todos os resultados por meio do procedimento computacional de refinamento apresentado.

Como pode ser visto na Figura 17, a simulação computacional da curva de magnetização da amostra tratada a 800 °C se desviou consideravelmente dos dados medidos. Além

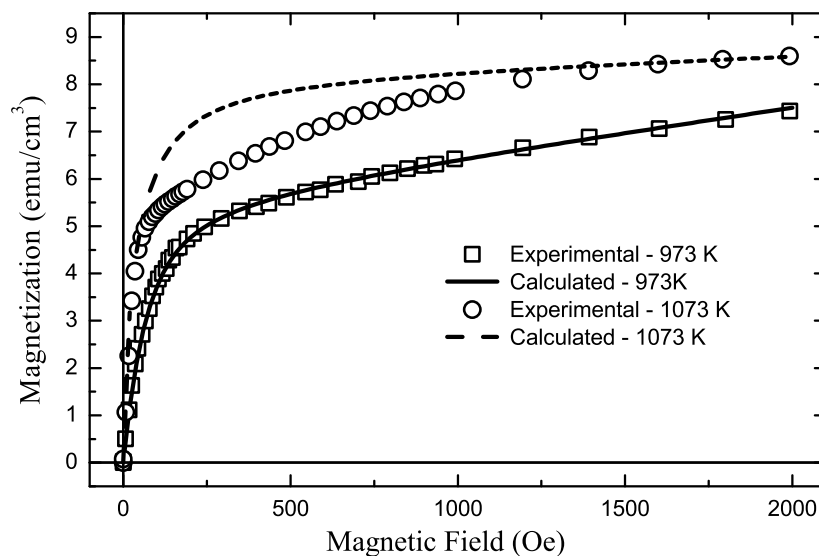


Figura 17 – Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos a 11 K (amostra tratada a 700 °C) e a 24 K (amostra tratada a 800 °C) mostrados em conjunto com as respectivas curvas simuladas considerando partículas magnéticas monodomínio. Fonte: [52].

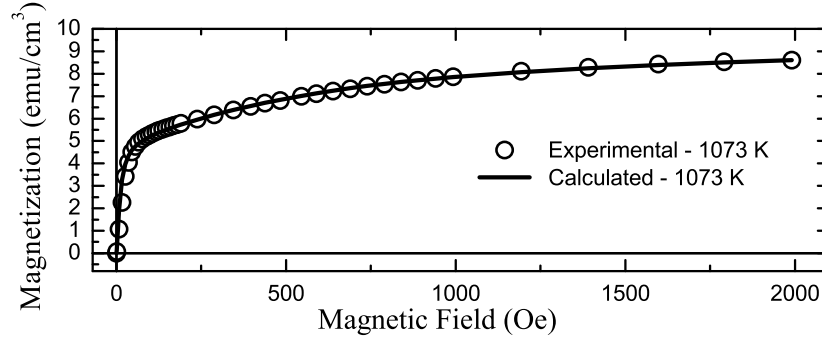


Figura 18 – Dados experimentais de magnetização em função do campo medidos a 24 K da amostra tratada a 800 °C durante 6 horas mostrados em conjunto com a respectiva curva simulada considerando a coexistência de partículas mono e multidomínios. Fonte: [52].

Tabela 5 – Melhores parâmetros de ajuste das curvas de magnetização em função do campo para a amostra tratadas a 800 °C durante 6 horas, representadas graficamente na Figura 18.

Parâmetros	monodomínio	multidomínio
$\delta_{(SorM)}$	1.22	1.28
$\nu_{o(SorM)}$ (nm ³)	2.3×10^3	112×10^3
$M_{S(SorM)}$ (emu/cm ³)	3.7	5.18
χ_{pm}	1.7×10^{-5}	
R^2	0.99	

disso, o valor de R^2 encontrado foi muito menor do que 1, indicando uma baixa qualidade de ajuste dos dados experimentais. Por outro lado, os valores de ν_o e M_S são compatíveis com os resultados obtidos da simulação do campo coercivo em função da temperatura e dos resultados de DRX.

Podemos observar que, ambas as modelagens (para simular $H_C(T)$ e para simular $M(H)$) não conseguiram reproduzir os dados experimentais para a amostra tratada a 800 °C. Assim, decidimos incluir na modelagem de $M(H)$ a possibilidade de coexistência de partículas magnéticas mono e multidomínio (tal como descrito na seção 3.4). Deste modo, podemos encontrar a magnetização de saturação e a distribuição do volume de partículas para este conjunto de partículas, bem como a contribuição de íons paramagnéticos que podem estar presentes. Isso levou à simulação da curva de magnetização para a referida amostra como se vê na Figura 18. Os parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 5.

Na Figura 18, observamos que a curva simulada apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais. Além disso, o valor obtido de R^2 (mostrado na Tabela 5) indica a precisão da modelagem e dos parâmetros encontrados. Além disso, observa-se

que a contribuição paramagnética se torna mais fraca para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, o que corrobora a hipótese do esgotamento do Fe disponível na matriz à medida que as nanopartículas de magnetita se tornam maiores.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, obtivemos com sucesso amostras do sistema de nanopartículas de magnetoferrita precipitadas em matriz sólida monocristalina de magnetowüstita em diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. Por análise de DRX identificamos que apenas essas duas fases estavam presentes nas amostras. Além disso, verificamos que a precipitação das nanopartículas apresenta uma forte dependência com a temperatura de tratamento térmico. Os métodos computacionais de resolução do problema inverso aqui propostos foram capazes de estimar com clareza os parâmetros magnéticos envolvidos nos modelos utilizados.

A aplicação do método de Rietveld nas análises de DRX executadas, nos permitiu estimar os tamanhos médios de partícula e as densidades. Estes parâmetros foram posteriormente utilizados nas simulações computacionais do campo coercivo em função da temperatura e da magnetização em função do campo aplicado para os sistemas de nanopartículas no regime superparamagnético desbloqueado. Esta abordagem funcionou bem para a amostra MgFe_2O_4 tratada a 700 °C, que se comporta como um sistema de partículas monodomínio. Para a amostra tratada a 800 °C, a simulação computacional da dependência de H_C com a temperatura não apresentou boa concordância com os dados experimentais. Provavelmente, isso ocorreu devido a uma possível mistura de partículas monodomínio e multidomínio nesta amostra. Considerando esta hipótese, conseguimos obter uma boa concordância entre a nova curva simulada e os dados experimentais de magnetização.

Ambos esquemas propostos foram mostrados de forma complementar um ao outro e se mostraram bastante úteis na caracterização de sistemas magnéticos nanoestruturados.

Além disso, o procedimento geral é um caminho promissor para se discriminar entre nanopartículas monodomínio e multidomínio.

Referências

- [1] GUIMARÃES, A. P. *Principles of nanomagnetism*. New York: Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] HADJIPANAYIS, G. C.; PRINZ, G. A. (Ed.). *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*. New York: Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] CHOA, Y.-H. et al. Synthesis and characterization of isolated iron oxide nanoparticle dispersed in MgO matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 266, n. 1–2, p. 20–27, 2003. Proceedings of the 4th International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM).
- [4] BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. *Scientific Reports*, v. 3, n. 2887, p. 1–10, 2013.
- [5] HUANG, K. W. et al. Anti-CEA-functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for examining colorectal tumors in vivo. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2013.
- [6] GLEICH, B.; WEIZENECKER, J. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles. *Nature*, v. 435, n. 7046, p. 1214–1217, 2005.
- [7] ZHU, J. G. J. New heights for hard disk drives. *Materials Today*, v. 6, n. 7, p. 22–31, 2003.
- [8] LIN, J. J. et al. Magnetic trapping induced low temperature phase transition from fcc to fct in pulsed laser deposition of FePt:Al₂O₃ nanocomposite thin films. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 6, p. 063120, 2007.

-
- [9] HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, v. 8, n. 8, p. 927–934, 2003.
- [10] FERT, A. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of Modern Physics*, v. 80, n. 4, p. 1517–1530, 2008.
- [11] NÉEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Annales Geophysicae (C. N. R. S)*, v. 5, n. 1, p. 99–136, 1949.
- [12] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948.
- [13] BEAN, C. P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 11, p. 1381–1383, 1955.
- [14] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959.
- [15] LIVINGSTON, J. D.; BEAN, C. P. Anisotropy of superparamagnetic particles as measured by torque and resonance. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S318–S319, 1959.
- [16] NUNES, W. C. et al. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, v. 70, n. 1, p. 014419, 2004.
- [17] FRANCO, V. et al. Relationship between coercivity and magnetic moment of superparamagnetic particles with dipolar interaction. *Physical Review B*, v. 72, n. 17, p. 174424, 2005.
- [18] FIORANI, D. (Ed.). *Surface effects in magnetic nanoparticles*. New York: Springer, 2005.
- [19] PEDDIS, D. et al. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall CoFe_2O_4 nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 29, p. 8507–8513, 2008.
- [20] MØRUP, S.; HANSEN, M. T.; FRANDSEN, C. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.*, v. 1, n. 1, p. 182–190, 2010.

- [21] SONG, N.-N. et al. Exceeding natural resonance frequency limit of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles via superparamagnetic relaxation. *Scientific Reports*, v. 3, n. 3161, p. 1–5, 2013.
- [22] QIN, W. et al. Reentrant paramagnetism induced by drastic reduction of magnetic couplings at surfaces of superparamagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, v. 90, n. 22, p. 224416, 2014.
- [23] LEE, T. H. et al. Exponential blocking-temperature distribution in ferritin extracted from magnetization measurements. *Physical Review B*, v. 90, n. 18, p. 184411, 2014.
- [24] BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, v. 130, n. 5, p. 1677–1686, 1963.
- [25] JOHANSSON, C. et al. The magnetization of magnetic liquids containing amorphous Fe 1- x C x particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 122, n. 1, p. 125–128, 1993.
- [26] MADSEN, D. E.; HANSEN, M. T.; MØRUP, S. The correlation between superparamagnetic blocking temperatures and peak temperatures obtained from ac magnetization measurements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 34, p. 345209, 2008.
- [27] GARCÍA-OTERO, J.; GARCÍA-BASTIDA, A. J.; RIVAS, J. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 189, n. 3, p. 377–383, 1998.
- [28] MENDONÇA, E. C. et al. Temperature dependence of coercive field of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 5, p. 053917, 2012.
- [29] SILVA, N. J. O. et al. Shifted loops and coercivity from field-imprinted high-energy barriers in ferritin and ferrihydrite nanoparticles. *Physical Review B*, v. 84, n. 10, p. 104427, 2011.
- [30] FONSECA, F. C. et al. Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 . *Physical Review B*, v. 66, n. 10, p. 104406, 2002.

- [31] DENARDIN, J. C. et al. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. *Physical Review B*, v. 65, n. 6, p. 064422, 2002.
- [32] LAVORATO, G. C. et al. Magnetic interactions and energy barrier enhancement in core/shell bimagnetic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, n. 27, p. 15755–15762, 2015.
- [33] CHEN, D.-X. et al. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 8, p. 083924, 2009.
- [34] MØRUP, S.; FRANDSEN, C.; HANSEN, M. T. Uniform excitations in magnetic nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 48–54, 2010.
- [35] BEDANTA, S. et al. Single-particle blocking and collective magnetic states in discontinuous $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n. 47, p. 474002, 2010.
- [36] GHOSHAL, T. et al. Size and space controlled hexagonal arrays of superparamagnetic iron oxide nanodots: magnetic studies and application. *Scientific Reports*, v. 3, n. 2772, p. 1–8, 2013.
- [37] SKOROPATA, E. et al. Magnetism of iron oxide based core-shell nanoparticles from interface mixing with enhanced spin-orbit coupling. *Physical Review B*, v. 89, n. 2, p. 024410, 2014.
- [38] BEDANTA, S. et al. Magnetic nanoparticles: A subject for both fundamental research and applications. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, n. 952540, p. 169, 2013.
- [39] WOODS, S. I. et al. Analysis of the noise spectra from oxidized superparamagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, v. 90, n. 6, p. 060403, 2014.
- [40] RUTA, S.; CHANTRELL, R.; HOVORKA, O. Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles. *Scientific Reports*, v. 5, n. 9090, p. 1–7, 2015.
- [41] DIPIETRO, R. S. et al. Determining magnetic nanoparticle size distributions from thermomagnetic measurements. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 22, p. 222506, 2010.

- [42] GHOSH, B. et al. Observation of superparamagnetism to flux closure behaviour in ZnO nanoparticle agglomerates. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 36, p. 366002, 2012.
- [43] POLEWKO-KLIM, A.; UBA, S.; UBA, L. Influence of anisotropy and interparticle interactions on the coercivity and remanence in superparamagnetic Fe/Au multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 6, p. 1193–1200, 2012.
- [44] MERCANTE, L. A. et al. Magnetic properties of nanoscale crystalline maghemite obtained by a new synthetic route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 19, p. 3029–3033, 2012.
- [45] ALCÉZAR, G. A. P. et al. Evidence of magnetic dipolar interaction in micrometric powders of the $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Al}_{40}$ system: Melted alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 327, p. 137–145, 2013.
- [46] CHANTRELL, R. W. et al. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. *Physical Review B*, v. 63, n. 2, p. 024410, 2000.
- [47] ALLIA, P. et al. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Physical Review B*, v. 64, n. 14, p. 144420, 2001.
- [48] VARGAS, J. M. et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, n. 18, p. 184428, 2005.
- [49] FERRARI, E. F.; SILVA, F. C. S. da; KNOBEL, M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Physical Review B*, v. 56, n. 10, p. 6086, 1997.
- [50] BIASI, R. S. de; FOLLY, W. S. D. Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of magnetic particles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 321, n. 1-4, p. 117–119, 2002. Proceedings of the Second Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials.
- [51] NETO, F. D. M.; NETO, A. J. S. *An Introduction to Inverse Problems with Applications*. New York: Springer, 2013. 243 p.
- [52] ZUCOLOTTO, B. et al. Reliable evaluation of magnetic properties of nanoparticle systems. *Journal of Applied Physics*, v. 118, n. 11, p. 113903, 2015.

- [53] MENDONÇA, E. C. et al. Intrinsic dependence of the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared via chemical methods with addition of chelating agents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 395, p. 345–349, 2015.
- [54] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. 182 p.
- [55] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, 2005. 704 p.
- [56] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 544 p.
- [57] CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. New York: Addison-Wesley, 1972.
- [58] FRENKEL, J.; DOEFMAN, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. *Nature*, v. 126, n. 3173, p. 274–275, 1930.
- [59] NÉEL, L. Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, v. 252, p. 4075–4080, 1961.
- [60] NÉEL, L. *OEuvres scientifiques de Louis Neel*. Paris: Centre national de la recherche scientifique, 1978. 585 p.
- [61] LACHEISSERIE, E. d. T. D.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. *Magnetism: II-Materials and Applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [62] DORMANN, J. L.; BESSAIS, L.; FIORANI, D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 10, p. 2015, 1988.
- [63] BRANDL, A. L. *Propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2004.
- [64] NUNES, W. de C. Propriedades magnéticas de nanopartículas acopladas via interação dipolar. In: *III Encontro de Física de Itabaiana*. Itabaiana: UFS, 2011. (Comunicação Oral).

- [65] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [66] DENARDIN, J. C.; NUNES, W. C.; KNOBEL, M. Effects of magnetic interparticle coupling in the blocking temperature of granular Co multilayers. *Physica B: Condensed Matter*, v. 384, n. 1, p. 290–293, 2006.
- [67] KNELLER, E. F.; LUBORSKY, F. E. Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 3, p. 656–658, 1963.
- [68] BECK, J. V. Combined parameter and function estimation in heat transfer with application to contact conductance. *Journal of Heat Transfer*, v. 110, p. 1046–1058, 1988.
- [69] NETO, A. J. D. S.; ÖZİŞİK, M. N. Inverse problem of simultaneously estimating the timewise-varying strengths of two plane heat sources. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 5, p. 2132–2137, 1993.
- [70] MAYERGOYZ, I. et al. Inverse problem approach to the design of magnetic field pulses for precessional switching. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 7004–7006, 2004.
- [71] TARANTOLA, A. *Inverse problem theory and methods for model parameter estimation*. [S.l.]: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005.
- [72] VAULINA, O. S.; LISIN, E. A. Technique for analysis of interparticle interaction in nonideal dissipative systems with isotropic pair potentials. *Physics of Plasmas*, v. 16, n. 11, p. 113702, 2009.
- [73] MESA, M. I. et al. An approach to parameters estimation of a chromatography model using a clustering genetic algorithm based inverse model. *Soft Computing*, Springer-Verlag, v. 15, n. 5, p. 963–973, 2011.
- [74] STAPLES, S. G. H. et al. Solving the inverse problem of magnetisation-stress resolution. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 13, p. 133905, 2013.

- [75] POTRZEBOWSKI, W.; ANDRÉ, I. Automated determination of fibrillar structures by simultaneous model building and fiber diffraction refinement. *Nature Methods*, Nature Publishing Group, 2015.
- [76] LISIN, E. A. et al. Solution of the inverse Langevin problem for open dissipative systems with anisotropic interparticle interaction. *Physics of Plasmas*, v. 22, n. 3, p. 033704, 2015.
- [77] BORGES, P. A. P.; VIONE, M. T.; CERVI, A. Determinação dos coeficientes do modelo de van genuchten empregando o problema inverso. In: *Anais do VIII Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional*. Pelotas: SBMAC, 2008.
- [78] CERVI, A. *Determinação dos Parâmetros da Equação Característica de Solos Através de Técnicas de Solução de Problemas Inversos com Base em Dados de Evaporação*. Tese (Mestrado) — Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, RS, 2009.
- [79] PAROLIN, R. de S. *Identificação de espessuras e materiais em pavimentos usando o problema inverso*. Tese (Mestrado) — Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, RS, 2010.
- [80] LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 19, n. 1, p. 35–50, 1961.
- [81] VENGRENOVICH, R. D.; IVANSKII, B. V.; MOSKALYUK, A. V. Generalized Lifshits-Slezov-Wagner distribution. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Springer, v. 104, n. 6, p. 906–912, 2007.
- [82] CHEN, X. et al. Superparamagnetism versus superspin glass behavior in dilute magnetic nanoparticle systems. *Physical Review B*, v. 72, p. 214436, 2005.
- [83] CHANTRELL, R. W.; EL-HILO, M.; O'GRADY, K. Spin-glass behavior in a fine particle system. *Magnetics, IEEE Transactions on*, v. 27, n. 4, p. 3570–3578, 1991.
- [84] MENEZES, O. L. N. T. de. *Ressonância Paramagnética do Fe^{3+} em Simetria Tetraédrica no MgO* . Tese (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 1973.

- [85] FOLLY, W. S. D. *Determinação de distribuição de tamanhos de partículas a partir de espectros de ressonância magnética*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- [86] DEVEZAS, T. C. *Estudo por ressonância magnética da precipitação da magnesioferrita em magnesiowüstita*. Tese (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 1974.
- [87] WOODHOUSE, D.; WHITE, J. Phase relationships of iron oxide-containing spinels: III. Further investigations on the system Fe-Mg-O and Fe-Mg-Cr-O, and general relationships in the system Fe-Mg-Cr-Al-O. *Transactions of the British Ceramic Society*, v. 54, n. 6, p. 333–366, 1955.
- [88] BRYNESTAD, J.; FLOOD, H. The redox equilibrium in wüstite and solid solutions of wüstite and magnesium oxide. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 62, n. 9, p. 953–958, 1958.
- [89] PHILLIPS, B.; SOMIYA, S.; MUAN, A. Melting relations of magnesium oxide-iron oxide mixtures in air. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 44, n. 4, p. 167–169, 1961.
- [90] WIRTZ, G. P.; FINE, M. E. Superparamagnetic magnesioferrite precipitates from dilute solutions of iron in MgO. *Journal of Applied Physics*, v. 38, n. 9, p. 3729–3737, 1967.
- [91] MENG, W. et al. Preparation of magnetic material containing MgFe_2O_4 spinel ferrite from a Mg-Fe (III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate (III) ions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 1, p. 1–4, 2004.
- [92] LUO, F.; YAN, C.-H. Anti-phase boundaries pinned abnormal positive magnetoresistance in Mg doped nanocrystalline zinc spinel ferrite. *Chemical Physics Letters*, v. 452, n. 4, p. 296–300, 2008.
- [93] ICHIYANAGI, Y. et al. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 310, n. 2, p. 2378–2380, 2007.

- [94] LEVY, D. et al. Equation of state, structural behaviour and phase diagram of synthetic MgFe_2O_4 , as a function of pressure and temperature. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, n. 2, p. 122–129, 2004.
- [95] WIRTZ, G. P.; FINE, M. E. Precipitation and coarsening of magnesioferrite in dilute solutions of iron in MgO . *Journal American Chemistry Society*, v. 51, n. 7, p. 402–406, 1968.
- [96] FOLLY, W. S. D. et al. Dynamic behavior of superparamagnetic iso-oriented magnesioferrite nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 384, p. 300–302, 2006.
- [97] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd. ed. Massachusetts: Addison Wesley, 1978.
- [98] ANTÃO, S. M.; HASSAN, I.; PARISE, J. B. Cation ordering in magnesioferrite, MgFe_2O_4 , to 982 °C using in situ synchrotron x-ray powder diffraction. *American Mineralogist*, v. 90, n. 1, p. 219–228, 2005.
- [99] DERAZ, N. M.; ALARIFI, A. Novel preparation and properties of magnesioferrite nanoparticles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, p. 55–61, 2012.